

Ivan Nikolai Barkow Castilho

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM MATERIAL
PARTICULADO E EM AMOSTRAS DE SOLO E FEIJÃO
USANDO DIFERENTES ESTRATÉGIAS DE INTRODUÇÃO DA
AMOSTRA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE**

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal
de Santa Catarina para a obtenção
do Grau de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Bernhard
Welz

Florianópolis

2012

Catálogo na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

C352d Castilho, Ivan Nikolai Barkow

Determinação de elementos traço em material particulado e em amostras de solo e feijão usando diferentes estratégias de introdução da amostra por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite [dissertação] / Ivan Nikolai Barkow Castilho ; orientador, Bernhard Welz. - Florianópolis, SC, 2012.

1 v.: il., grafs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Antimônio. 3. Cobre. 4. Molibdênio. 5. Selênio. I. Welz, Bernhard. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao professor Dr. Bernhard Welz pela orientação neste trabalho, sempre auxiliando, quando foi preciso, com bom humor e dedicação.

Agradeço ao Dr. Abdallah A. Shaltout por todo seu companheirismo e dedicação.

Agradeço à Prof. Maria Goreti R. Vale pelas correções sugeridas neste trabalho. Agradeço também à Prof. Patricia Smichowski pelas amostras de filtros de fibra de vidro cedidas.

Agradeço às companheiras Silvane e Renata por toda cooperação ao longo do período deste trabalho. Agradeço também ao professor Dr. Eduardo Carasek da Rocha por toda a ajuda que foi oferecida.

Devo também agradecimentos aos companheiros do laboratório 209: Josias, Adriana, Giuliana, Ligia, Flaviane, Gabriela, Jeferson, Cristine, Vanessa e Joyce que proporcionaram um agradável ambiente de trabalho.

A todos meus amigos, que me acompanharam ao longo do curso, como também aos de outrora.

À Analytik Jena AG, ao TWAS, ao CNPq e ao INCT de Energia e Meio Ambiente pelo auxílio e suporte financeiro.

À minha família, apesar de pequena e se resumir à minha mãe, sempre que precisei esteve do meu lado e sem ela não estaria aqui hoje.

Agradeço a Deus, por todas as preces atendidas.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xv
RESUMO.....	xix
ABSTRACT.....	xxi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Consciência ambiental e a poluição dos automóveis.....	1
1.2. Selênio e sua importância ambiental e na saúde.....	4
1.3. Espectrometria de absorção atômica (AAS).....	8
1.3.1. Aspectos gerais.....	8
1.3.2. Atomização com forno de grafite (GF AAS).....	10
1.3.3. Análise direta de sólidos.....	16
1.3.4. Geração de hidretos.....	17
1.3.4.1. Aspectos gerais.....	17
1.3.4.2. Selênio.....	19
1.3.5. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).....	21
2. OBJETIVOS.....	26
2.1. Objetivos gerais.....	26
2.2. Objetivos específicos.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
3.1. Parte 1: determinação de Sb, Mo e Cu em APM.....	28
3.1.1. Instrumentação.....	28
3.1.2. Reagentes.....	30
3.1.3. Preparação das amostras.....	32

3.2.	Parte 2: determinação de Se em solo e em feijão.....	34
3.2.1.	Instrumentação.....	34
3.2.2.	Reagentes.....	37
3.2.3.	Preparação das amostras.....	38
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1.	Parte 1: determinação de Sb, Mo e Cu em APM.....	40
4.1.1.	Otimização dos parâmetros instrumentais.....	40
4.1.1.1.	Curvas de pirólise e atomização.....	40
4.1.1.2.	Seleção dos comprimentos de onda.....	43
4.1.1.3.	Parâmetros de mérito.....	48
4.1.2.	Comparação dos procedimentos de preparação das amostras	49
4.1.3.	Resultados obtidos com análise direta de sólidos.....	53
4.1.3.1.	Verificação da exatidão.....	53
4.1.3.2.	Resultados.....	55
4.2.	Parte 2: determinação de Se em solo e em feijão.....	59
4.2.1.	Temperaturas de aprisionamento e de atomização.....	59
4.2.2.	Influência da vazão de gás argônio.....	61
4.2.3.	Influência da concentração do ácido e do agente redutor.....	62
4.2.4.	Redução de Se(VI) para Se(IV).....	64
4.2.5.	Mineralização dos compostos orgânicos de selênio.....	67
4.2.6.	Parâmetros de mérito.....	68
4.2.7.	Análise quantitativa das amostras de solo e feijão.....	69

5. CONCLUSÕES.....	73
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático de um espectrômetro de absorção atômica: (a) fonte de radiação (HCL), (b) atomizador (chama), (c) monocromador, (d) detector e (e) registrador.....9

Figura 2. Tubo de grafite com plataforma e aquecimento transversal.....11

Figura 3. Programa de temperatura para determinação com GF AAS.....11

Figura 4. Curvas de pirólise (A) e de atomização (B) no forno de grafite.....12

Figura 5. Representação esquemática de um aparelho de HR-CS AAS. (1) lâmpada de xenônio de arco curto, (2) espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle, (9) detector CCD.....22

Figura 6. Curvas de pirólise e atomização obtidas por HR-CS GF AAS para o cobre com padrão aquoso (■, □), análise direta de sólidos (▲, △)

e digestão parcial (★, ☆) com $T_{at} = 2.100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise e $T_{pir} = 1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a atomização.....41

Figura 7. Curvas de pirólise e de atomização obtidas por HR-CS GF AAS para o molibdênio com padrão aquoso (■, □), análise direta de sólidos (▲, Δ) e digestão parcial (★, ☆) com $T_{at} = 2.550\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise e $T_{pir} = 1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a otimização da atomização.....42

Figura 8. Curvas de pirólise e de atomização obtidas por HR-CS GF AAS para o antimônio com padrão aquoso (■, □), análise direta de sólidos (▲, Δ) e digestão parcial (★, ☆) com $T_{at} = 1.800\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a atomização e $T_{pir} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise.....43

Figura 9. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o cobre na amostra S-36, nas vizinhanças da linha analítica em 324,754 nm, $T_{pir} = 1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{at} = 2.100\text{ }^{\circ}\text{C}$44

Figura 10. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o cobre na amostra LDC-5, nas vizinhanças da linha analítica em 216,509 nm, $T_{pir} = 1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{at} = 2.100\text{ }^{\circ}\text{C}$45

Figura 11. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o molibdênio em um padrão aquoso, nas vizinhanças da linha analítica em 313,259 nm, $T_{pir} = 1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{at} = 2.550\text{ }^{\circ}\text{C}$46

Figura 12. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o molibdênio no filtro LDC-5, nas vizinhanças da linha analítica em 313,259 nm, $T_{\text{pir}} = 1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{at}} = 2.550\text{ }^{\circ}\text{C}$47

Figura 13. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o antimônio no filtro LDC-5, utilizando modificador permanente rutênio, nas vizinhanças da linha analítica em 212,739 nm, $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{at}} = 1.800\text{ }^{\circ}\text{C}$48

Figura 14. Otimização da temperatura de coleta (aprisionamento) do seleneto de hidrogênio em um tubo de grafite recoberto com irídio e a temperatura de atomização para selênio; solução de $10\text{ }\mu\text{g L}^{-1}\text{ Se}$; as barras de erros são o desvio padrão de $n = 3$60

Figura 15. Influência da vazão de argônio para o transporte do seleneto de hidrogênio ao atomizador na absorvância integrada de selênio; solução de $10\text{ }\mu\text{g L}^{-1}\text{ Se}$; as barras de erros são o desvio padrão de $n = 3$62

Figura 16. Influência da concentração da solução de redução (NaBH_4) na absorvância integrada de Se; solução de $10\text{ }\mu\text{g L}^{-1}\text{ Se}$; as barras de erros são o desvio padrão de $n = 3$64

Figura 17. Influência do tempo entre a redução de Se(VI) a Se(IV) e a determinação de Se por HG-GF AAS no sinal de absorvância integrada; solução de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Se; as barras de erros são o desvio padrão de $n = 3$; coeficiente de variação = 0,03 s.....66

Figura 18. Recuperação do Se(IV) inorgânico e selênio orgânico (selenometionina) adicionados a duas amostras de feijão antes da digestão via micro-ondas; todas as digestões foram feitas em triplicatas; as barras de erros são o desvio padrão de $n = 3$ e determinações de Se nas soluções digeridas.....68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programa de temperatura para a determinação de Cu, Mo e Sb em APM coletado em filtros de fibra de vidro; vazão de gás argônio 2,0 L min⁻¹ em todas as etapas exceto na atomização, na qual a vazão foi desligada.....30

Tabela 2. Programa de temperatura utilizado para a deposição permanente do modificador rutênio na plataforma SS. Vazão de gás: 2,0 L min⁻¹ em todas as etapas.....32

Tabela 3. Condições para a digestão parcial do filtro com água régia em um forno de micro-ondas TOPwave.....33

Tabela 4. Programa de temperatura do forno de grafite para a deposição do modificador permanente irídio na plataforma de grafite. Vazão de gás: 2,0 L min⁻¹36

Tabela 5. Programa de temperatura do forno de grafite para o sequestro do seleneto de hidrogênio e a atomização do selênio. Vazão de gás de arraste: 0,3 L min⁻¹36

Tabela 6. Condições para as amostras de solo e feijão em forno de micro-ondas TOPwave.....37

Tabela 7. Parâmetros de mérito para a determinação de Sb, Cu e Mo por HR-CS SS GF AAS.....49

Tabela 8. Resultados obtidos para a determinação de cobre, molibdênio e antimônio no filtro de fibra de vidro “LDC-6” com análise direta de sólidos, após uma digestão parcial via micro-ondas e após extração via ultrassom; todos os valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ e $n = 5$50

Tabela 9. LOD e LOQ para Cu, Mo e Sb em filtros de fibra de vidro usando análise direta de sólidos, após uma digestão parcial via micro-ondas e após extração via ultrassom; todos os valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ 51

Tabela 10. Resultados obtidos para a determinação de cobre em dois filtros, S-36 e S-54, cada um dividido em oito partes para testar a homogeneidade, usando análise direta de sólidos HR-CS GF AAS e calibração com padrão aquoso; $\lambda = 324,754 \text{ nm}$54

Tabela 11. Determinação de Cu, Mo e Sb em três CRM: BCR 176R (“cinzas atmosféricas”), NIST SRM 1648 (“material particulado urbano”) e NIST SRM 1649a (“pó urbano”) usando HR-CS SS GF AAS e calibração com padrões aquosos; todos valores em $\mu\text{g g}^{-1}$; todos valores encontrados são a média \pm o desvio padrão de $n = 5$55

Tabela 12. Resultados obtidos para a determinação de cobre nos filtros LDC, no APM e no ar atmosférico, usando HR-CS SS GF AAS e

calibração com padrões aquosos; $\lambda = 216,509 \text{ nm}$; todos valores encontrados são a média \pm o desvio padrão de $n = 5$56

Tabela 13. Resultados obtidos para a determinação de molibdênio nos filtros LDC, no APM e no ar atmosférico, usando HR-CS SS GF AAS e calibração com padrões aquosos; $\lambda = 313,259 \text{ nm}$; todos valores encontrados são a média \pm o desvio padrão de $n = 5$56

Tabela 14. Resultados obtidos para a determinação de antimônio nos filtros LDC, no APM e no ar atmosférico, usando HR-CS SS GF AAS e calibração com padrões aquosos; $\lambda = 212,739 \text{ nm}$; todos valores encontrados são a média \pm o desvio padrão de $n = 5$57

Tabela 15. Resultados obtidos para a determinação de cobre, molibdênio e antimônio em filtros de fibra de vidro e suas razões usando HR-CS SS GF AAS e calibração com padrões aquosos.....57

Tabela 16. Resultados obtidos para Se em diferentes CRM, $n = 5$70

Tabela 17. Resultados obtidos para Se em amostras de feijão coletadas em vários estados do Brasil, $n = 5$71

Tabela 18. Resultados obtidos para Se em amostras de solo coletadas em vários estados do Brasil, $n = 5$72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS: Espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry)

APM: Material particulado atmosférico (airborne particulate matter)

CCD: Dispositivo de carga acoplada (charge coupled device)

CRM: Material de referência certificado (certified reference material)

GF AAS: Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (graphite furnace atomic absorption spectrometry)

HCL: Lâmpada de cátodo oco (hollow cathode lamp)

HG AAS: Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (hydride generation atomic absorption spectrometry)

HG-GF AAS: Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos e atomização em forno de grafite (hydride generation atomic absorption spectrometry with atomization in a graphite furnace)

HR-CS AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry)

HR-CS GF AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite (high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry)

HR-CS SS GF AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite e análise direta de sólidos (high-resolution continuum source solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry)

ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively coupled plasma mass spectrometry)

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

LOD: Limite de detecção (limit of detection)

LOQ: Limite de quantificação (limit of quantification)

LS AAS: Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (line source atomic absorption spectrometry)

LS GF AAS: Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha e forno de grafite (line-source graphite furnace atomic absorption spectrometry)

OSHA: Occupational Safety and Health Administration

RSD: Desvio padrão relativo (relative standard deviation)

SS: Amostragem de sólidos (solid sampling)

SS GF AAS: espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e análise direta de sólidos (solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry)

STPF: Forno com plataforma de temperatura estabilizada (Stabilized Temperature Platform Furnace)

T_{pir}: Temperatura de pirólise

T_{at}: Temperatura de atomização

UV: Ultravioleta (ultraviolet)

RESUMO

O presente trabalho descreve, em sua primeira seção, três diferentes procedimentos usados na preparação de amostra para a determinação de Cu, Mo e Sb em material particulado atmosférico coletado em filtros de fibra de vidro usando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e forno de grafite. Para tanto, foram comparadas a análise direta dos filtros com a digestão parcial via micro-ondas e a extração parcial com ultrassom, ambas usando água régia. Na determinação de Cu, dependendo do teor do analito nas amostras, foram usadas a linha principal de absorção em 324,754 nm ou a linha secundária em 216,509 nm. A linha principal de absorção em 313,259 nm foi usada para Mo e a linha secundária em 212,739 nm para a determinação de Sb. O limite de detecção (LOD, 3σ) encontrado para o método de análise direta de sólidos, baseado em dez atomizações de um filtro não usado, foi de $15 \mu\text{g g}^{-1}$ para os três analitos, correspondendo a 40 ng m^{-3} para um volume típico de ar de 1440 m^3 coletado em um período de 24 horas. A repetibilidade das medidas variou entre 3% e 9% ($n = 5$) e os resultados obtidos com os três métodos não mostraram nenhuma diferença significativa. A razão entre os três analitos nos filtros de áreas com intenso tráfego de veículos foi em torno de Cu:Mo:Sb $\approx 4:1:1,4$, sugerindo que a fonte dos três elementos esteja nas lonas e pastilhas dos freios dos veículos, isto é, relacionado ao tráfego. Quando a razão encontrada é diferente dos valores mencionados, sugere-se que a fonte da contaminação possui outra origem. A segunda parte deste trabalho descreve uma investigação preliminar de uma iniciativa

para preparar um mapa regional da abundância natural de selênio em várias áreas do Brasil, baseada na análise de amostras de feijão e solo. A técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos e atomização em forno de grafite com aprisionamento *in situ* em um tubo de grafite recoberto de irídio foi escolhida devido a sua alta sensibilidade e relativa simplicidade. A digestão ácida por micro-ondas para as amostras de solo e feijão foi testada para a recuperação completa dos compostos orgânicos (selenometionina) e inorgânicos de selênio. A redução de Se(VI) para Se(IV) foi otimizada para garantir que não ocorresse a oxidação de retorno, o que é importante quando amostras digeridas não são analisadas imediatamente após a etapa de redução. Os limites de detecção e quantificação do método para Se foram 30 ng L^{-1} e 101 ng L^{-1} , respectivamente, correspondendo a cerca de 3 ng g^{-1} e 10 ng g^{-1} , respectivamente, em amostras sólidas, considerando um fator de diluição típico de 100 para o processo de digestão. Os resultados obtidos para dois materiais certificados de referência de alimentos, soja e arroz, e outros dois de solo e sedimento confirmaram a exatidão do método investigado. O conteúdo de selênio encontrado em um número de amostras selecionadas de feijão variou entre $5,5 \pm 0,4 \text{ ng g}^{-1}$ e $1726 \pm 55 \text{ ng g}^{-1}$, enquanto que nas amostras de solo variou entre $113 \pm 6,5 \text{ ng g}^{-1}$ e $1692 \pm 21 \text{ ng g}^{-1}$.

Palavras-chave: antimônio, cobre, molibdênio, selênio, AAS.

ABSTRACT

The present work describes, in its first section, three different procedures for sample preparation that have been used for the determination of Cu, Mo and Sb in airborne particulate matter collected on glass fiber filters using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. Direct solid sampling analysis of the ground filters was compared with microwave-assisted acid leaching and ultrasound-assisted extraction, both using *aqua regia*. Depending on the analyte content in the samples, the main absorption line at 324.754 nm or the secondary line at 216.509 nm was used for the determination of Cu. The primary absorption line at 313.259 nm was used for Mo and the secondary line at 212.739 nm for Sb determination. The limits of detection (LOD, 3σ) found for the direct solid sampling method, based on ten atomizations of an unused filter were $15 \mu\text{g g}^{-1}$ for all three analytes, corresponding to 40 ng m^{-3} for a typical air volume of 1440 m^3 collected over a period of 24 h. The repeatability of the measurements was between 3% and 9% ($n = 5$), and the results obtained with the three methods did not show any significant difference. The ratio between the three analytes on the filters from areas of intense traffic was found to be around Cu:Mo:Sb $\approx 4:1:1.4$, which suggests that the source of all three elements is brake linings, i.e., related to automobile traffic. When the ratio deviated significantly from the above values, the source of contamination was assumed to be of different origin. The second part of the work describes a preliminary investigation of an initiative to prepare a regional map of the natural abundance of selenium in various

areas of Brazil, based on the analysis of bean and soil samples. Continuous-flow hydride generation graphite furnace atomic absorption spectrometry with in-situ trapping on an iridium-coated graphite tube has been chosen because of its high sensitivity and relative simplicity. The microwave-assisted acid digestion for bean and soil samples was tested for complete recovery of inorganic and organic selenium compounds (selenomethionine). The reduction of Se(VI) to Se(IV) was optimized in order to guarantee that there is no back-oxidation, which is of importance when digested samples are not analyzed immediately after the reduction step. The limits of detection and quantification of the method were $30 \text{ ng L}^{-1} \text{ Se}$ and $101 \text{ ng L}^{-1} \text{ Se}$, respectively, corresponding to about 3 ng g^{-1} and 10 ng g^{-1} , respectively, in the solid samples, considering a typical dilution factor of 100 for the digestion process. The results obtained for two certified food reference materials, soybean and rice, and for a soil and sediment confirmed the validity of the investigated method. The selenium content found in a number of selected bean samples varied between $5.5 \pm 0.4 \text{ ng g}^{-1}$ and $1726 \pm 55 \text{ ng g}^{-1}$, and that in soil samples varied between $113 \pm 6.5 \text{ ng g}^{-1}$ and $1692 \pm 21 \text{ ng g}^{-1}$.

Keywords: Antimony, Copper, Molybdenum, Selenium, AAS.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Consciência ambiental e a poluição de automóveis

A consciência ambiental vem aumentando na sociedade ao longo dos últimos anos. A poluição gerada pelas atividades humanas preocupa a sociedade como um todo e a busca para minimizar seus efeitos é realizada por toda a população global, principalmente por cientistas [1].

Um exemplo desta poluição produzida no cotidiano dos humanos é aquela gerada pelos automóveis. A principal preocupação ao associar poluição com um automóvel é a produção de gases liberados pela queima de combustível. No entanto, apesar de esta ser de fato a poluição mais problemática, os veículos liberam partículas para a atmosfera através de outros meios, como os freios, por exemplo, onde estão presentes o Sb, Mo e o Cu [1].

A atmosfera é um meio que permite o transporte de partículas para regiões extremamente distantes. Como consequência, a população é exposta em larga escala a metais e metalóides que estão presentes no material particulado atmosférico, o qual está frequentemente acima de ambientes naturais em diversos níveis. Dessa forma, elementos traço podem estar presentes em poluentes atmosféricos e sua determinação em todo o material particulado atmosférico, assim como a fração correspondente que pode ser inalada, representa um importante parâmetro no que tange a possíveis implicações para a saúde pública [1].

Os veículos automotores têm sido considerados a principal fonte conhecida de poluição atmosférica. Nas cidades, esses veículos são responsáveis por 40% da poluição do ar, porque emitem gases como

o monóxido e o dióxido de carbono, os óxidos de nitrogênio, o dióxido de enxofre, derivados de hidrocarbonetos e chumbo [2].

Como medida para minimizar os efeitos acima citados foi criada a Lei 8.723/1993. Esta fixou as diretrizes para a redução de poluentes por veículos automotores. Estabeleceu-se, também, a responsabilidade dos órgãos governamentais, em nível Federal, Estadual e Municipal, a fim de monitorar a qualidade do ar atmosférico e de fixar diretrizes e programas para o seu controle, especialmente em locais urbanos com população acima de 500 mil habitantes e nas áreas periféricas sob influência direta destas regiões [2].

Por muito tempo, assumiu-se que a queima de combustível fosse o mecanismo primário responsável pela formação de partículas e emissão de metais. Hoje se sabe que outros processos importantes estão envolvidos e que a emissão de metais pode aumentar também por causa de diferentes partes do veículo. As mais importantes fontes de elementos potencialmente tóxicos, outras que não o combustível, incluem produtos dos pneus, freios, superfície da estrada, corrosão em geral nos componentes do veículo e a suspensão do solo e pó da estrada. Como consequência, novos questionamentos têm sido colocados à saúde humana e ao ambiente por causa desses poluentes emergentes, e a sua importância só veio à tona nos últimos anos [1].

Nesse contexto, controles analíticos mais eficientes e confiáveis têm sido solicitados pelas agências ambientais e governamentais em diferentes países, onde há programas para monitorar a emissão de partículas e a presença de metais e metalóides no material particulado atmosférico (APM). Estudos epidemiológicos e toxicológicos fornecem

evidências documentadas de um aumento de morbidez, e até mesmo fatalidades, com a exposição a níveis crescentes de elementos tóxicos como As, Cd, Cr, Ni, Sb, Cu e Pb nas frações do APM que podem ser inaladas [1].

É interessante destacar o antimônio, pois é um elemento traço potencialmente tóxico que pode provocar efeitos adversos nos humanos e no meio ambiente, e suas funções fisiológicas não são ainda conhecidas [3]. A OSHA (Occupational Safety and Health Administration) dos Estados Unidos da América determinou uma exposição limite de $0,5 \text{ mg m}^{-3}$ para Sb e seus compostos no ar de local de trabalho por 8 horas diárias, 40 horas semanais [3].

Nos últimos anos, o Sb foi identificado como um elemento relacionado ao tráfego de veículos, sendo que até 7% de Sb (como Sb_2S_3) é usado nos freios dos automóveis como lubrificante, para reduzir as vibrações e aumentar a fricção, e consequentemente, a estabilidade. Diversos estudos foram feitos para determinar a influência dos elementos relacionados ao trânsito na atmosfera. Weckwerth [4] analisou o APM e constatou a presença massiva de Cu e Sb residuais das pastilhas e lonas dos freios dos veículos através de uma análise de ativação de nêutrons. Em outro estudo [5], a área urbana de Thessaloniki (Grécia) foi analisada, e as quantidades de Sb variaram entre 0,4 e 30 ng m^{-3} .

Análises realizadas por Gerwiga *et al* [6], em Dresden, Alemanha, foram feitas no pó fino do ar em diversas distâncias de um cruzamento com tráfego intenso. Ligas de antimônio bem como cobre, cromo e ferro vêm em parte da fricção de freio de automóveis, que

corresponde a 1% do pó fino. O antimônio é originário unicamente da fricção dos freios.

Uma das alternativas possíveis para a análise dessas partículas potencialmente tóxicas presentes na atmosfera é a coleta através de um filtro de fibra de vidro associado a uma bomba (ou exaustor) que aspire o ar atmosférico por um determinado período. O APM coletado no filtro poderá ser analisado posteriormente para determinações de caráter elementar. Entretanto, devido à baixa concentração esperada para alguns dos elementos presentes, necessita-se de uma técnica analítica com alta sensibilidade e seletividade.

A determinação de elementos traço no APM coletado em filtros de fibra de vidro é parcialmente difícil devido à matriz. A concentração total de analito só pode ser determinada após uma digestão ácida na presença de ácido fluorídrico. Digestões em ácido fluorídrico são perigosas e perto de silício, o qual deve ser removido nesse modo, um número de elementos, incluindo antimônio, forma compostos voláteis que podem ser perdidos na preparação da amostra. A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) torna-se uma técnica atraente e a sua eficiência pode ser aumentada ainda mais com o uso de análise direta de sólidos [1].

1.2. Selênio e sua importância ambiental e na saúde

A importância do selênio resulta de seu papel fundamental na prevenção de doenças crônicas e degenerativas em humanos e animais, de sua função na resposta do sistema imunológico à ameaça de radicais

livres e do efeito desintoxicante em caso de contaminação por mercúrio e outros metais tóxicos. O selênio é um componente de uma enzima, glutatona peroxidase, que é responsável pela remoção do peróxido de hidrogênio das células [7]. Apesar de ser um elemento essencial, a variação entre deficiência e toxicidade de selênio é a menor de todos os elementos essenciais. Assim, o conhecimento sobre sua distribuição natural é uma pré-condição fundamental na tentativa de evitar danos à saúde humana e de animais e de desenvolver uma prevenção apropriada [7].

Diferentes tipos de alimentos, como materiais biológicos e produtos de laticínio, são importantes fontes de selênio na dieta humana e seu metabolismo depende de sua forma química. Além disso, o monitoramento biológico baseado na determinação de níveis inferiores a $\mu\text{g g}^{-1}$ de selênio em materiais biológicos deve ser feito regularmente. Várias plantas que crescem em solos ricos em selênio absorvem e acumulam esse elemento [8]. Selenometionina é a forma predominante do selênio em trigo, soja e fermento enriquecido com selênio [9].

A ingestão de 55 $\mu\text{g}/\text{dia}$ de selênio, recomendada atualmente pelo “US Dietary Reference Intake” para adultos [10], é considerada insuficiente por diversos pesquisadores em relação à necessidade humana. Hábitos nutricionais regionais e pessoais podem ter uma influência significativa na ingestão de selênio através de alimentos; além disso, há um forte fator social, pois grupos de baixa renda dependem basicamente do alimento cultivado localmente, ao passo que grupos de alta renda têm acesso a fontes de alimento mais diversificadas. Por outro lado, o gado e as plantas são submetidos a uma influência geográfica

mais forte que os humanos. Diferenças regionais na ingestão diária de selênio correspondem a diferenças regionais nas condições agrícolas e na composição do solo. Há uma relação direta entre níveis de selênio em solos e plantas que nele crescem e em animais que delas se alimentam. A deficiência de selênio é responsável por diversas doenças em animais de fazenda; por isso o conhecimento sobre sua abundância natural no solo é de alta relevância econômica. Para vários países, mapas de selênio já estão disponíveis e estão reunidos em um “Selenium World Atlas” [11]. Infelizmente, esse atlas contém apenas poucos dados sobre a América do Sul e nenhum a respeito do Brasil.

Isso não significa que não tenha sido realizada no Brasil qualquer investigação sobre selênio em alimento e ração, porém os dados são escassos. O conteúdo de selênio em uma dieta representativa de um grupo de baixa renda de Santa Catarina, Brasil, varia entre 45 e 59 $\mu\text{g}/\text{dia}$, ao passo que, na mesma região, os valores para uma dieta de um grupo de alta renda variam entre 132 e 146 $\mu\text{g}/\text{dia}$; a ingestão de selênio de um grupo de escolares da mesma área refletiu de modo impressionante seus hábitos nutricionais, com uma variação entre 30 e 35 $\mu\text{g}/\text{dia}$, o que é notavelmente baixo e claramente abaixo da ingestão diária recomendada. Outro estudo foi realizado nos estados do Pará e Amapá, na região Norte do Brasil, tendo como base a alimentação de crianças em idade pré-escolar; as crianças receberam quatro refeições por dia, compostas de alimentos típicos da região amazônica. A média diária de ingestão de selênio encontrada foi de 44,5 $\mu\text{g}/\text{dia}$ no Pará e 155 $\mu\text{g}/\text{dia}$ no Amapá. Para crianças na idade de 3 a 6 anos, a dieta diária de selênio com ingestão de 11 a 23 $\mu\text{g}/\text{dia}$ é recomendada como normal; a

intoxicação pode acontecer se os níveis de selênio forem maiores que 90 µg/dia. Os níveis recomendados para uma ingestão normal excederam aproximadamente três vezes no Pará e dez vezes no Amapá [12, 13].

O Brasil, com uma área de cerca de 8,5 milhões de quilômetros quadrados e cerca de 190 milhões de habitantes, é o quinto maior país do mundo, tanto em área quanto em população. Uma alta porcentagem de sua população, especialmente no Norte, Nordeste e Centro-Oeste, pertence ao grupo de baixa renda, cuja dieta consiste predominantemente de alimentos produzidos localmente. Considerando a importância do selênio na saúde humana, e também seus efeitos tóxicos, parece mandatório coletar mais informações sobre a concentração deste elemento em solos, plantas e alimentos por todo o Brasil.

Em 2001/2002, iniciou-se um projeto a fim de coletar amostras de solos, plantas e carnes em 12 estados brasileiros, desde o Amazonas e Pará no extremo norte até o Rio Grande do Sul, no extremo sul [14]. Apesar da campanha de amostragem ter sido um sucesso, a determinação final de selênio nas amostras coletadas mostrou-se extremamente difícil, em parte devido à limitação instrumental na preparação de amostras e na determinação final. A espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (HG AAS), a técnica originalmente escolhida, não forneceu resultados confiáveis, o que pode ter sido em parte devido à digestão insuficiente da amostra [7]. As determinações foram realizadas, por fim, usando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), uma técnica multielementar que não é ideal para a determinação de apenas um

elemento. Além disso, a alta concentração de ácido e de matriz das amostras a serem analisadas exigiu uma diluição adicional significativa e a limpeza frequente do equipamento. De qualquer forma, ICP-MS não pode ser considerada uma técnica de rotina em um país em desenvolvimento, como o Brasil, pois existe um número bastante limitado desses instrumentos à disposição, e o seu custo operacional é muitas vezes proibitivo para o propósito a que se destinam.

Assim sendo, torna-se óbvio que um método rotineiro simples, rápido e confiável para a determinação de selênio em solo e planta precisa ser desenvolvido, antes que possa ser iniciada uma nova campanha para coleta de ainda mais amostras em todos os estados do Brasil, a fim de se obter uma avaliação real da distribuição de selênio por todo o país.

1.3. Espectrometria de absorção atômica (AAS)

1.3.1. Aspectos gerais

A técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS) é largamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço nas mais diversas amostras. A partir do princípio de que átomos livres no estado gasoso gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica, é possível quantificar na amostra o elemento de interesse, o analito [15].

A energia necessária para promover a excitação de um átomo em estado fundamental para um nível de maior energia está relacionada ao comprimento de onda da radiação a ser absorvido. Uma vez que cada

elemento tem seus elétrons de valência em níveis energéticos específicos, somente algumas transições eletrônicas são permitidas, e estas transições definem o espectro de absorção/emissão de cada elemento [16].

A frequência específica mencionada para as transições eletrônicas permitidas é emitida por uma fonte espectral. Em instrumentos convencionais de AAS, é utilizada uma fonte de radiação específica para cada elemento, uma fonte de linha (LS) como uma lâmpada de cátodo oco (HCL), o que implica que apenas as linhas do próprio elemento são emitidas pela fonte [16].

Os instrumentos para medir a absorção atômica consistem em uma fonte de radiação, um atomizador, um seletor de comprimento de onda (monocromador), um detector, um processador de sinais e um dispositivo de saída, como mostra a Figura 1 [16].

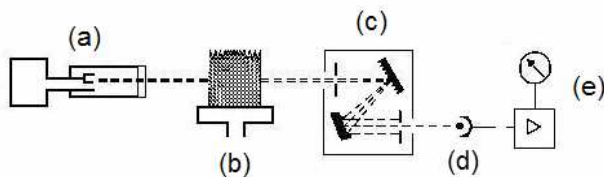


Figura 1. Diagrama esquemático de um espectrômetro de absorção atômica: (a) fonte de radiação (HCL), (b) atomizador (chama), (c) monocromador, (d) detector e (e) registrador [16].

A fonte de radiação é responsável por emitir o comprimento de onda desejado para as transições eletrônicas do analito. A amostra é atomizada na chama ou em um forno. Após a passagem da radiação, um monocromador tem por base o uso de redes de difração, de modo a

separar os diversos comprimentos de onda através de interferência. Assim, apenas uma faixa estreita, em torno de 0,2-2 nm, pode passar pela fenda de saída. O detector recebe as informações de todo o processo e um processador de sinais e o dispositivo de saída permitem a análise dos resultados obtidos. A radiação da lâmpada é modulada usando modulação mecânica ou elétrica e o amplificador é sintonizado na mesma frequência de modo a distinguir entre a radiação específica da lâmpada e outras radiações, como a radiação emitida pelo atomizador [17].

1.3.2. Atomização com forno de grafite (GF AAS)

A técnica a ser adotada neste projeto é a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). Neste caso, a etapa de atomização ocorre em um tubo de grafite (Figura 2). O tubo de grafite intercambiável se ajusta a um par de contatos elétricos de grafite que são mantidos em um suporte metálico, resfriado a água. São fornecidos dois fluxos de gás inerte (argônio); o fluxo externo evita o contato com o oxigênio da atmosfera e uma consequente incineração do tubo. O fluxo interno serve para eliminar vapores gerados pela matriz da amostra durante os primeiros estágios de aquecimento (secagem e pirólise) e também durante a limpeza [17].



Figura 2. Tubo de grafite com plataforma e aquecimento transversal.

Durante a análise, quatro etapas de aquecimento devem ser obedecidas: secagem, pirólise, atomização e limpeza, cada qual com o seu tempo e temperatura pré-definidos. Uma otimização do programa de temperatura poderá ser feita com curvas de pirólise e atomização. Geralmente, segue-se a ordem da Figura 3, variando as temperaturas de pirólise e atomização conforme o analito. O programa de temperatura normalmente consiste em etapas com aumento gradual de temperatura (rampa) e etapas de patamar para remover solventes e a matriz. O aquecimento para a temperatura de atomização normalmente é rapidíssimo.

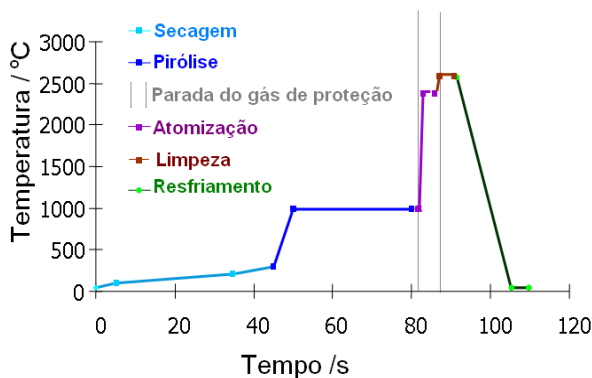


Figura 3. Programa de temperatura para determinação com GF AAS.

Observando-se a Figura 4, que ilustra esquematicamente a otimização destas temperaturas, na curva A, a medida de absorvância integrada com uma temperatura de atomização padrão é plotada em função da temperatura de pirólise como variável. T_1 é a temperatura máxima a que o analito pode ser termicamente submetido sem perdas em uma dada matriz e T_2 é a temperatura na qual o analito vaporiza quantitativamente. A curva B mostra a absorvância integrada na função da temperatura de atomização. T_3 é a temperatura na qual o primeiro sinal de atomização pode ser observado e T_4 é a temperatura ótima de atomização [16].

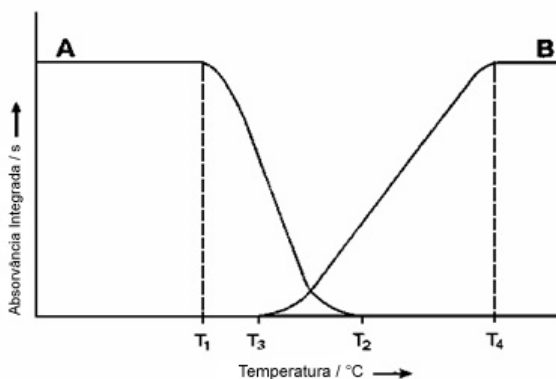


Figura 4. Curvas de pirólise (A) e de atomização (B) no forno de grafite.

Uma plataforma de L'vov é frequentemente utilizada em fornos de grafite (Figura 2). Essa plataforma de grafite, a qual faz parte do conceito “forno com plataforma e temperatura estabilizada”, STPF,

detalhado mais adiante, é posicionada na porta de acesso da amostra. A amostra sofre evaporação do solvente e pirólise na forma usual. Entretanto, quando a temperatura do tubo aumenta rapidamente, a atomização é retardada pela massa da plataforma, pois a amostra não está em contato direto com a parede do forno. Como consequência, a atomização ocorre em um ambiente no qual a temperatura é estabilizada e mais homogênea, minimizando interferências na fase gasosa [17].

A presença de concomitantes numa amostra pode causar interferências, que são geralmente classificadas em interferências espectrais e não espectrais. Interferências espectrais podem acontecer com a absorção devido a moléculas gasosas ou espalhamento da radiação proveniente da fonte devido a concomitantes volatilizadas. Há, também, interferências não-espectrais: volatilização antecipada do analito, formação de moléculas refratárias na fase gasosa, além de outros fatores [17].

Uma correção de fundo, muito usada, é o método utilizando uma lâmpada de deutério (D_2). A configuração do modulador é tal que a radiação da lâmpada de D_2 e a da HCL passam alternadamente pelo atomizador. A radiação da HCL mede a absorvância total e a radiação da lâmpada de D_2 mede, no caso ideal, só a absorvância do fundo, então subtraída daquela do feixe do analito. No entanto, infelizmente, esta correção está longe do ideal. Uma das fontes de erros é a degradação inevitável da relação sinal-ruído que acompanha a adição da segunda lâmpada. Outra é que somente fundo contínuo pode ser corrigido, enquanto fundo estruturado causa erros. Finalmente, a saída radiante da lâmpada de deutério na região visível é baixa o suficiente para impedir o

uso desse procedimento para comprimentos de onda maiores que 350 nm [17].

O efeito da aplicação de um campo magnético a átomos que estão emitindo ou absorvendo, com o consequente desdobramento das linhas, foi descoberto em 1897 por Zeeman. O campo magnético subdivide os termos energéticos de átomos, resultando a subdivisão das linhas. No caso mais simples, chamado de efeito Zeeman normal, a linha se subdivide em três componentes, o componente π com 50% de intensidade e dois componentes σ , $\sigma+$ e $\sigma-$ de maior e menor energia respectivamente, com 25% de intensidade cada um. Além da subdivisão, resulta ainda que os componentes são polarizados. A polarização depende da direção do campo magnético em relação à direção do observador. Se o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo ótico, chamado de efeito Zeeman transversal, o componente π é polarizado paralelamente ao campo magnético, enquanto que os componentes σ são polarizados perpendicularmente ao campo. Se o campo é aplicado paralelamente ao eixo ótico, chamado de efeito Zeeman longitudinal, o componente π não é visível e os componentes σ são polarizados circularmente. A correção de fundo com efeito Zeeman pode ser usada para todos os analitos e pode também corrigir fundo estruturado. A absorvância total é medida sem e a absorvância de fundo com o campo magnético [18].

O conceito “forno com plataforma e temperatura estabilizada”, STPF (stabilized temperature platform furnace), deve ser adotado para a obtenção dos melhores resultados [19]. Basicamente:

- 1) Tubos de grafite recobertos piroliticamente;
- 2) Atomização do analito a partir de uma plataforma e não da parede do tubo;
- 3) Medida da absorvância integrada e não da altura do pico;
- 4) Uso de forno aquecido transversalmente;
- 5) Aquecimento rápido durante a atomização;
- 6) Uso de modificador químico se necessário;
- 7) Correção de fundo eficiente.

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) [20], o uso de modificadores químicos refere-se à “finalidade de influenciar os processos que ocorrem no atomizador, reagentes chamados modificadores químicos podem ser adicionados, ajudando a reter o analito a temperaturas mais altas durante a pirólise, com a finalidade de remover contaminantes indesejáveis e/ou melhorar a atomização”.

A técnica de adição de modificadores químicos é efetuada para reduzir e/ou eliminar interferências de volatilização na etapa de pirólise e na de atomização. Comumente modificadores são adicionados em altas concentrações. Exemplos de modificadores que poderão ser adicionados incluem os do grupo platina, devido a sua alta eficiência e universalidade [21]. Schlemmer e Welz [22] propuseram a mistura de paládio e nitrato de magnésio como modificador universal para mais que 20 analitos. Há dois tipos comuns de modificadores: os que são inseridos juntamente com a amostra em qualquer análise e os permanentes, que são depositados termicamente na plataforma de grafite, não necessitando a sua inserção juntamente com a amostra.

A técnica de GF AAS possui características como alta sensibilidade, utiliza pouca quantidade de amostra (normalmente em microlitros ou microgramas), excelente limite de detecção (picograma), a possibilidade de analisar sólidos diretamente, elevada tolerância a diferentes matrizes, mas tem uma faixa linear dinâmica menor que as técnicas de emissão ótica [16].

1.3.3. Análise direta de sólidos

Na maioria dos métodos baseados em AAS, as amostras são introduzidas como soluções. O preparo da amostra é uma das etapas mais críticas. Entretanto, o forno de grafite pode ser utilizado para a análise direta de amostras sólidas. Um meio para realizar tais medidas é pesar a amostra moída finamente em uma plataforma de grafite e inseri-la manualmente ou automaticamente no forno [23].

Considerando a técnica de análise direta de sólidos, pode-se destacar as seguintes características: a sensibilidade é notadamente maior, porque a amostra sólida não sofre diluição; uma velocidade maior de análise, pois a preparação de amostra é reduzida para um mínimo; o risco de contaminação e a perda dos analitos são reduzidos ao mínimo porque a preparação de amostra, onde estes problemas normalmente ocorrem, quase não existe; o uso de produtos químicos tóxicos e/ou corrosivos é evitado; uma menor quantidade de amostra é usualmente requerida. Os problemas existentes são: a precisão pode ser em torno de 10% devido a não-homogeneidade das amostras sólidas e pela pesagem de pequenas alíquotas [23].

A aplicação do conceito STPF é um pré-requisito para análises diretas de sólidos [24, 25], pois a matriz possui uma influência considerável, principalmente na altura e forma do pico [26].

1.3.4. Geração de hidretos

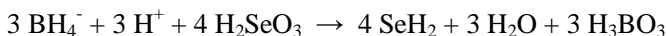
1.3.4.1. Aspectos gerais

O fato de o arsênio e um número de outros elementos representativos dos grupos 14, 15 e 16 da tabela periódica formarem hidretos voláteis e covalentes é conhecido e utilizado por mais de 100 anos. No início dos anos 1950, um número de técnicas foi introduzido para a determinação de arsênio e outros formadores de hidreto usando métodos colorimétricos. O hidreto foi gerado com zinco em solução ácida e os produtos da reação gasosa foram conduzidos a soluções contendo molibdato de amônio ou sulfato de hidrazina, por exemplo, os quais formam complexos característicos e coloridos com o hidreto [16].

Holak [27], em 1969, foi o primeiro a aplicar a geração de hidretos para a determinação de arsênio usando AAS. Ele gerou hidrogênio adicionando zinco a uma solução teste acidificada com ácido clorídrico e coletou o hidreto de arsênio em um recipiente resfriado com nitrogênio líquido. No fim da reação, ele aqueceu o recipiente e conduziu o hidreto de arsênio com um fluxo de nitrogênio em uma chama de argônio e hidrogênio para medir a absorção atômica.

A introdução de boroidreto de sódio (NaBH_4) como um redutor trouxe uma mudança significativa na técnica de geração de hidretos.

Usando esse redutor, mais analitos, como antimônio, bismuto, chumbo, estanho, e telúrio puderam ser determinados. A reprodutibilidade melhorou, problemas com a contaminação diminuíram e o controle sobre a reação foi facilitado com a introdução do NaBH_4 em solução. Essas soluções podem ser estabilizadas se forem preparadas com hidróxido de sódio. A técnica tornou-se facilmente automatizável, pois somente soluções estão envolvidas [28]. A fórmula geral desta reação é normalmente escrita como:



A representação acima é uma simplificação das reações verdadeiras que são muito complexas [29] e não serão discutidas neste trabalho.

O aprisionamento *in situ* de um hidreto de arsênio em um tubo de grafite pré-aquecido foi proposto pela primeira vez por Drasch *et al.* [30] em 1980, e aprimorado por Sturgeon *et al.* [31]. Sturgeon e seus colaboradores investigaram cuidadosamente o sequestro de vários elementos formadores de hidretos, incluindo selênio [32] em tubos de grafite “usados”, os quais possuem uma superfície mais ativa para o aprisionamento de hidretos em elevadas temperaturas. Em 1989, dois artigos foram publicados quase simultaneamente, nos quais um tratamento de tubos de grafite com paládio foi proposto a fim de evitar os problemas que surgem com um tubo de grafite “usado” [33, 34]. Esse tratamento foi aplicado com sucesso por diversos autores para pré-concentrar e atomizar o selênio e combinar as vantagens de HG AAS e

GF AAS [35-36]. A desvantagem do paládio foi sua baixa estabilidade térmica na etapa de atomização, assim o recobrimento durava apenas por uma determinação e precisava ser renovado antes de cada medida.

A descoberta do uso do recobrimento de tubos de grafite com irídio foi muito importante para resolver esse problema porque não foi apenas altamente efetiva em sequestrar os hidretos, mas, se uma temperatura de 2.400 °C não for excedida, mais de 300 pré-concentrações e ciclos de atomização podiam ser realizados sem uma perda notável de sensibilidade [37-40].

1.3.4.1. Selênio

Por causa da baixa concentração usual de selênio em amostras biológicas e de solo e devido à matriz complexa frequente, é necessário aplicar uma técnica analítica sensível e seletiva para sua determinação. A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) e a espectrometria de absorção atômica por geração de hidretos (HG AAS) são frequentemente usadas para esse propósito. Apesar da resposta da HG AAS ser fortemente dependente da espécie de selênio presente, a GF AAS é adequada para a determinação de ambos os compostos de selênio, orgânico e inorgânico [41]. Mesmo assim, a determinação precisa de selênio em materiais biológicos e no solo ainda é um grande desafio [42, 43]. Em HG AAS, a mineralização incompleta de compostos orgânicos refratários de selênio, como a selenometionina, é um dos maiores problemas, pois a perda de selênio pela volatilização é a grande causa de resultados errôneos em GF AAS. Além disso, há três

linhas do ferro em 195,950 nm, 196,061 nm e 196,147 nm, que podem causar interferência espectral na linha mais sensível do selênio em 196,026 nm quando a AAS convencional com fonte de linha (LS AAS) é utilizada [44]. Nesta região ainda observa-se bandas de absorção molecular de NO e de PO com estrutura fina, que podem causar interferência espectral devido à correção com valores inferiores ou superiores ao verdadeiro em LS GF AAS [43, 44].

A combinação de geração de hidretos com aprisionamento de hidreto e atomização em forno de grafite (HG-GF AAS) parece a solução ideal para a determinação de Se. Shuttler *et al.* [45] propôs o uso de irídio como um modificador permanente para o aprisionamento de selênio e outros elementos formadores de hidretos no tubo de grafite, uma prática que foi aplicada com sucesso por outros mais tarde [46-48]. O irídio aplicado como um modificador permanente é uma alternativa muito mais econômica; pois os tubos podem ser reutilizados centenas de vezes sem realizar o recobrimento novamente. O uso de irídio também melhora significativamente a sensibilidade do método e a eficiência da deposição de hidreto em comparação com aqueles obtidos por outros tipos de modificadores [49].

Entretanto, a primeira etapa dessa técnica combinada de HG-GF AAS é a geração química de hidretos. No caso de selênio é indispensável que esteja presente em sua forma inorgânica, Se(IV), ou seja, selenita. Isso significa que qualquer composto orgânico de selênio precisa estar completamente mineralizado, o que pode necessitar condições extremas [50], e todo Se(VI) deve estar reduzido a Se(IV) antes da geração de hidreto. Diferentes métodos de oxidação foram

sugeridos para converter totalmente o selênio orgânico nos materiais biológicos para o selênio inorgânico. A digestão com ácido nítrico, sulfúrico e perclórico na temperatura máxima de 310 °C sob refluxo gera recuperação de 97 a 104% [50, 51]. A comparação de diversos métodos de digestão para a determinação de Se em amostras biológicas mostraram que somente a mistura de $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ou $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ geram a completa recuperação de Se [49]. A digestão por microondas com uma mistura de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, seguida de irradiação UV, conseguiu, com sucesso, recuperar o conteúdo total de Se em amostras de peixe [50], mas falhou para amostras de moluscos. Após a digestão, aquecer a solução com 5 ou 6 mol L^{-1} de ácido clorídrico sob refluxo por 15 a 30 minutos foi o suficiente para reduzir todo o selênio hexavalente para tetravalente [51-54].

1.3.5. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

O primeiro instrumento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), cuja configuração é a mais próxima da atualmente utilizada, foi descrito em 1996 por Heitmann *et al.* [55] e é esquematicamente mostrada na Figura 5. O equipamento conta com uma lâmpada de xenônio de arco curto e alta pressão, operando em modo *hot spot*, cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 900 nm. A lâmpada é operada a uma potência de 300 W, e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1 mm entre eles. Embora os arcos sejam instáveis, seu

posicionamento é ativamente corrigido por um sistema controlado por computador que move um espelho, garantindo que o feixe de radiação esteja constantemente incidindo na fenda de entrada do monocromador [15, 56].

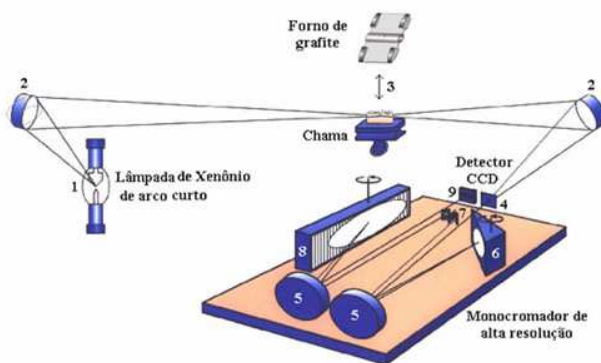


Figura 5. Representação esquemática de um aparelho de HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede echelle, (9) detector CCD [44].

A radiação incidente, após passagem pelo volume de absorção, é dirigida ao monocromador duplo de alta resolução, incidindo, então, em um prisma Littrow e uma rede echelle. O monocromador de prisma desempenha o papel de pré-dispersor, selecionando a parte do espectro de interesse, ao passo que o monocromador echelle fornece a alta

resolução do intervalo espectral selecionado, que é melhor que 2 pm por pixel (unidade fotossensível do detector) em 200 nm. O comprimento de onda de interesse é selecionado pela rotação do prisma e da rede de difração através de motores de passos. Todos os elementos do monocromador estão combinados em um módulo compacto. Um sistema ativo de estabilização de comprimentos de onda está presente, utilizando uma lâmpada de neônio interna, posicionada em frente à fenda intermediária, emitindo cerca de 30 linhas intensas e estreitas. Como a radiação não passa pelo primeiro monocromador, todas as ordens da rede echelle são sobrepostas, multiplicando o número de linhas pelo número de ordens. Este implica no fato de para cada posição da rede haver ao menos duas linhas de Ne que atingirão o detector. Estas linhas são então atribuídas a um pixel correspondente no detector e este sistema é utilizado para correção, de maneira que a precisão é limitada apenas pelo motor de passos, que ajusta a posição da rede [15, 55, 56].

Por fim, a radiação emitida e transmitida, após o processo de separação, atinge o detector, constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD), sensível na região do UV. Cada pixel é equipado com um amplificador individual, de maneira que o instrumento opera de fato com 512 detectores completamente independentes, 200 dos quais são utilizados para propósitos analíticos. Isto significa que todo o ambiente espectral a cerca de ± 200 pm ao redor da linha analítica na região do UV e até ± 500 pm na região visível do espectro torna-se “visível”, fornecendo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais de LS AAS. Com isso, é possível avaliar uma terceira dimensão do fenômeno que ocorre no

atomizador, de modo que há três diferentes maneiras de visualizar os dados em HR-CS AAS: (i) o tradicional sinal transiente (absorvância *versus* o tempo), (ii) o sinal de absorvância integrada *versus* comprimento de onda, permitindo visualizar qualquer absorção de radiação que tenha ocorrido no intervalo espectral que chega ao detector, e (iii) a imagem tridimensional, que mostra a absorvância como função do tempo e do comprimento de onda, que certamente é o modo visualmente mais interessante de representação do potencial do HR-CS AAS, no que diz respeito à visualização do ambiente espectral [15].

Existem ao menos três diferenças distintas na medida de fundo entre HR-CS AAS e LS AAS. Primeiramente, devido à alta resolução espectral e ao detector CCD, a natureza do fundo e sua distribuição espectral tornam-se visíveis, o que facilita consideravelmente tomar uma medida apropriada para sua correção. Em segundo lugar, a medida da absorção atômica e do fundo é estritamente simultânea, o que permite a correção mesmo dos sinais de fundo mais rápidos. Em terceiro lugar, devido à alta resolução, absorção de concomitantes que não se sobrepõe com os pixels usados para medir absorvância atômica, não causa nenhum problema. Existem basicamente três maneiras de corrigir o fundo em instrumentos de HR-CS AAS: (i) automaticamente via software para eventos contínuos; (ii) separando temporalmente o sinal atômico do sinal de fundo, através do ajuste do intervalo de integração do sinal (obviamente requer o surgimento do sinal atômico e do sinal de fundo em períodos diferentes durante a atomização), e (iii) subtraindo o espectro do fundo do espectro de determinada amostra através de um

algoritmo de mínimos quadrados, caso haja sobreposição espectral e temporal do sinal do analito e do fundo [15].

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

O presente trabalho tem como principal objetivo o desenvolvimento e a otimização de métodos analíticos que possam ser aplicados rotineiramente:

- (a) Na determinação de Sb, Mo e Cu em amostras de APM por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, por análise direta de sólida (SS GF AAS).
- (b) Na determinação de Se em um grande número de amostras de solo e feijão utilizando a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos e atomização em forno de grafite (HG-GF AAS).

2.2. Objetivos específicos

Para a determinação de Sb, Cu e Mo em APM, coletado em filtros de fibra de vidro:

- A otimização do programa de temperatura através de curvas de pirólise e atomização em padrões aquosos, na amostra e no uso de modificadores;
- Realizar a avaliação da precisão e exatidão do método proposto utilizando materiais de referência certificados;
- Aplicação do método desenvolvido nos filtros de fibra de vidro com o APM;

- Comparação dos resultados obtidos através das três diferentes preparações de amostras (análise direta de sólidos, digestão parcial num forno de micro-ondas e extração parcial por ultrassom).

Para a determinação de Se em amostras de solo e feijão:

- Otimização das condições de mineralização das amostras via micro-ondas;
- Determinação das temperaturas ótimas de aprisionamento e de atomização;
- Otimização da geração de hidreto de selênio a partir de soluções digeridas das amostras em questão;
- Determinação dos parâmetros de mérito e validação do método proposto;
- Aplicação do método desenvolvido nas amostras de solo e feijão.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Parte 1: determinação de Sb, Mo e Cu em APM

3.1.1. Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua contraAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) que possui dois tipos de atomizadores em diferentes compartimentos: chama e tubo de grafite aquecido transversalmente. O instrumento é equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W, operando em modo *hot-spot*, que serve como fonte de radiação contínua para o comprimento de onda entre 185 e 900 nm; um monocromador duplo de alta resolução, que consiste em um prisma e uma rede echelle. O espectrômetro foi controlado por um computador pessoal com processador “AMD Athlon 64”, 2,21 GHz, utilizando um programa de aquisição de dados desenvolvido por Analytik Jena AG.

Para a determinação de Cu, dependendo da concentração do analito nas amostras, a linha principal de absorção em 324,754 nm ou a linha secundária em 216,509 nm foi usada. A linha principal em 313,259 nm foi usada para Mo e a linha secundária em 212,739 nm para a determinação de Sb. Todas as medidas foram feitas com 300 scans por leitura, com uma integração de 10 ms cada.

A técnica de forno de grafite foi usada exclusivamente para todas as análises. Um sistema manual para introdução de amostras

sólidas SSA 6 (Analytik Jena AG), consistindo em uma pinça pré-ajustada, foi usado para introduzir as plataformas de amostragem sólida (Analytik Jena AG, Part No. 407-152.023) em tubos de grafite para análise sólida sem o orifício de injeção (Analytik Jena AG, Part No. 407-A81.303).

As amostras foram pesadas em uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) diretamente nas plataformas de amostragem sólida. Foram usados tubos de grafite com recobrimento pirolítico e plataforma PIN integrada (Analytik Jena AG, Part No. 407-A81.025) e um amostrador automático MPE 60 para as medidas comparativas com as amostras parcialmente digeridas, usando um volume de 10 μ L de amostra. A absorvância integrada de três pixels foi considerada (“peak volume selected absorbance, PVSA, $A_{\Sigma 3, \text{int}}$) [57], resultando em uma melhor razão sinal/ruído. Argônio com pureza de 99,996% (Oxilar, Florianópolis, Brasil) foi utilizado como gás de proteção e purga. Os programas de temperatura usados para a determinação dos três elementos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1. Programa de temperatura para a determinação de Cu, Mo e Sb em APM coletado em filtros de fibra de vidro; vazão de gás argônio 2,0 L min⁻¹ em todas as etapas exceto na atomização, na qual a vazão foi desligada.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s
Secagem	110	5	10
Pirólise	1.100 ^a , 1.200 ^b , 900 ^c	300	15
Atomização	2.100 ^a , 2.550 ^b , 1.800 ^c	3.000	5 ^{a,c} , 8 ^b
Limpeza	2.500 ^{a,c} , 2.650 ^b	500	4

^a Cu; ^b Mo; ^c Sb.

Para comparação, um dos filtros (amostra) foi digerido parcialmente através de um forno de micro-ondas TOPwave (Analytik Jena AG) livre de contato e com temperatura e pressão controladas em cada um dos oito frascos digestivos. O mesmo filtro também sofreu uma extração via banho de ultrassom Ultrasonik 28x NDI (Ultrasonik, NEY, Inc., Bloomfield, CT, EUA).

3.1.2. Reagentes

Todos os reagentes usados neste trabalho possuíam no mínimo grau analítico de pureza. Ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi bi-destilado abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Água destilada e deionizada obtida de um sistema Model Mega ROUP

Megapurity (Equisul, Pelotas, Brasil) com uma resistividade específica de $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ foi usada para a diluição das amostras e preparação das soluções de calibração. Todos os frascos foram limpos com ácido nítrico 30% v/v por 24 horas e então com água deionizada por três vezes antes de serem usados.

Os padrões usados foram preparados através de uma série de diluições com água de uma solução estoque. Padrões de cobre e molibdênio foram preparados de uma solução estoque de 1.000 mg L^{-1} (Merck); a solução estoque de antimônio (1.269 mg L^{-1} em $\text{HCl } 2 \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada de Sb_2O_3 (SPEX, Edison, NJ, EUA). Para a determinação de antimônio, Ru foi usado como um modificador permanente. Uma solução estoque contendo 1.000 mg L^{-1} de Ru (Fluka, Buchs, Suíça) foi usada para o recobrimento da plataforma. Dez injeções repetidas de $40 \text{ }\mu\text{L}$ da solução estoque, cada uma seguida por um programa de temperatura específico (veja Tabela 2), foram realizadas para recobrir a plataforma com um total de $400 \text{ }\mu\text{g}$ de Ru.

Tabela 2. Programa de temperatura utilizado para a deposição permanente do modificador rutênio na plataforma SS. Vazão de gás: 2,0 L min⁻¹ em todas as etapas.

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s
1	130	10	40
2	160	10	50
3	1000	20	25
4	1400	100	5
5	2000	100	5

Os seguintes materiais certificados de referência (CRM) foram utilizados: BCR 176R, “cinzas atmosféricas” (European Commission, Community Bureau of Reference, Brussels, Bélgica), NIST 1648, “material particulado urbano” e NIST 1649a, “pó urbano” (National Institute for Standards and Technology, NIST, Gaithersburg, MD, EUA).

3.1.3. Preparação das amostras

Material particulado atmosférico foi coletado em diferentes lugares em Buenos Aires, Argentina, em filtros de fibra de vidro livres de cinzas usando uma bomba coletora de ar (SIBATA, HV 1000F, Japão) com um cabeçote de PM-10 para excluir partículas > 10 µm. A vazão de captura de amostra foi de 1000 L min⁻¹ e a média total do

tempo de coleta foi de 24 horas, resultando em uma média de ar coletado e filtrado em 1.440 m³ a cada 24 horas [58].

No laboratório, os filtros com e sem (branco) o APM foram aquecidos em uma estufa com uma temperatura de 50 a 60 °C por 120 minutos. A borda dos filtros que não possuía APM foi recortada e o restante cortado em oito partes de tamanho similar para investigar sua homogeneidade; todos os pedaços foram pesados para futuros cálculos. Os sub-pedaços foram macerados manualmente em um gral de ágata com pistilo e mantidos em tubos de polietileno até a análise. Seis filtros de fibra de vidro, denominados LDC-5, LDC-6, LDC-7, LDC-8, S-36 e S-54 foram analisados neste estudo.

Para comparação, um dos filtros foi parcialmente digerido com água régia em um forno de micro-ondas TOPwave. Cerca de 200 mg de filtro com o APM foi pesado e inserido nos frascos do sistema digestivo; 12 mL de água régia foram adicionados, os frascos fechados, inseridos no forno e o programa da Tabela 3 foi executado.

Tabela 3. Condições para a digestão parcial do filtro com água régia em um forno de micro-ondas TOPwave.

Parâmetro	Valor
Temperatura / °C	175
Pressão / bar	40
Rampa / min	1
Tempo / min	10

Após isso, os frascos foram resfriados à temperatura de ambiente por cerca de 30 minutos e abertos cuidadosamente. O conteúdo de cada frasco foi diluído para 15 mL com água antes da análise. Todas as digestões foram feitas em triplicata, com uma digestão de um filtro não usado (branco) em cada corrida.

Para a extração com ultrassom, cerca de 100 mg do filtro foi pesado em tubos plásticos de 15 mL e 12 mL de água régia foram adicionados. A mistura foi deixada em banho ultrassônico à temperatura ambiente por uma hora. Após isso, a extração foi diluída a 15 mL com água e o conteúdo decantado foi separado. Todos os experimentos foram feitos em triplicata, e um branco (filtro não usado) foi colocado em cada corrida.

3.2. Parte 2: determinação de Se em solo e em feijão

3.2.1. Instrumentação

Todas as medidas foram realizadas no espectrômetro de absorção atômica AAS 5 EA (Analytik Jena AG) com correção de fundo via lâmpada de deutério, equipado com um atomizador de tubo de grafite aquecido transversalmente e um sistema de geração de hidretos modelo HS1 (Analytik Jena). Uma lâmpada de cátodo oco de selênio (Analytik Jena) foi usada como fonte de radiação e operada com uma corrente de 8,0 mA (comprimento de onda 196,0 nm, banda espectral de 1,2 nm). O espectrômetro foi operado com um computador IBM PC/AT. O sistema de geração de hidretos foi usado no modo de fluxo contínuo e

os hidretos gasosos foram introduzidos no tubo de grafite pré-aquecido usando um amostrador automático modelo MPE 50 (Analytik Jena), equipado com um capilar de aço inoxidável. Uma bomba com quatro canais de bombeamento com mangueiras foi usada para transportar a amostra, o agente redutor e o ácido para a bobina de reação; o quarto canal foi usado para transportar o descarte do separador de gás – líquido para o recipiente apropriado. O separador de gás – líquido foi um frasco modificado de 25 mL com um largo volume morto, sendo que metade era preenchida por esferas de vidro com 5 mm de diâmetro.

Tubos de grafite com recobrimento pirolítico sem plataforma (Analytik Jena Part No. 407-A81.011) foram usados exclusivamente e recobertos com 200 µg de Ir, através de cinco deposições de 40 µL de uma solução estoque com 1.000 mg L⁻¹ e executando o programa de temperatura exibido na Tabela 4 após cada injeção. O tubo tratado desta maneira poderia ser usado por cerca de 500 medidas sem repetir o recobrimento. O programa de temperatura para aprisionar o seleneto de hidrogênio e a atomização do selênio é mostrado na Tabela 5. Para evitar a perda de modificador permanente em altas temperaturas, a limpeza foi fixada a 2.200 °C; o que foi suficiente, pois não foram esperados resíduos no tubo de grafite utilizando esta técnica. Absorvância integrada (área de pico) foi usada exclusivamente para a validação do sinal e todos os valores foram a média de, pelo menos, três medidas sucessivas.

Tabela 4. Programa de temperatura do forno de grafite para a deposição do modificador permanente irídio na plataforma de grafite. Vazão de gás: 2,0 L min⁻¹.

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s
1	90	5	40
2	110	1	40
3	130	1	40
4	1200	300	25
5	2100	500	10
6	2100	0	5

Tabela 5. Programa de temperatura do forno de grafite para o sequestro do seleneto de hidrogênio e a atomização do selênio. Vazão de gás de arraste: 0,3 L min⁻¹.

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s
Coleta	500	100	30
Atomização	2.100	2.000	5
Limpeza	2.200	100	3

Todas as digestões das amostras foram feitas usando um forno de micro-ondas TOPwave (Analytik Jena AG). O sistema permite uma temperatura de digestão máxima de 230 °C (por um breve período, 300 °C) e uma pressão máxima de 100 bar. Os programas de digestão usados para as amostras de feijão e solo estão na Tabela 6.

Tabela 6. Condições para as amostras de solo e feijão em forno de micro-ondas TOPwave.

Parâmetro	Feijão	Feijão	Solo
	1ª etapa	2ª etapa	
Temperatura / °C	145	180	190
Pressão / bar	40	40	40
Rampa / min	10	5	1
Tempo / min	15	10	25

3.2.2. Reagentes

Água deionizada e altamente purificada Milli-Q (Millipore) foi usada. A solução padrão para Se inorgânico, contendo 1.000 mg L^{-1} Se, foi preparada a partir de um concentrado de Titrisol (Merck); uma solução padrão de selênio orgânico contendo 1.000 mg L^{-1} Se foi preparada a partir de selenometionina, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Se}$ (Fluka, Sigma-Aldrich, Bélgica), dissolvendo o reagente em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ HCl. Uma solução fresca preparada de uma solução 1% (m/v) de boroidreto de sódio, (Purum, Sigma-Aldrich, Steinheim, Alemanha) em 0,5% (m/v) NaOH (CAQ, Casa da Química, Brasil), foi usada como redutor. Uma solução padrão de irídio contendo 1.000 mg L^{-1} (Merck) foi usada para o recobrimento do tubo de grafite. HCl (37% m/v, Merck) foi bi-destilado abaixo da temperatura de ebulição em destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik). Soluções padrões de trabalho foram preparadas

diariamente diluindo-se para as medidas de HG-GF AAS. Todos os outros reagentes possuíam no mínimo grau analítico de pureza.

Os materiais certificados de referência (CRM) usados para este trabalho para a avaliação da exatidão do método para as amostras de feijão foram GBW10013 “soja” e GBW10010 “arroz” (Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang, China). Os CRM para as amostras de solo foram BCR-142, “solo arenoso leve” (European Community Bureau of Reference, Brussels, Bélgica) e MURST-ISS-A1, “sedimento marinho antártico” (Italian Programma Nazionale di Ricerche in Antartide, Istituto Superiore di Sanita, Roma, Itália).

Um número de amostras de solo e feijão da campanha de coleta foi analisado para mostrar a aplicabilidade do método desenvolvido para amostras reais. Nenhuma tentativa foi feita para correlacionar a concentração de selênio encontrada nas amostras com a localização de onde elas foram coletadas ou correlacionar as concentrações de selênio encontradas nas amostras de feijão e solo.

3.2.3. Preparação das amostras

Antes de cada programa de digestão, os frascos de PTFE foram molhados por 12 horas em ácido nítrico diluído (10% v/v HNO_3) a temperatura ambiente seguido por um programa de limpeza usando ácido nítrico de grau reagente (65% v/v) e o programa de limpeza do forno de micro-ondas recomendado pelo fabricante. Para a digestão das amostras de feijão, 6 mL de ácido nítrico concentrado (65% v/v) e 6 mL

de peróxido de hidrogênio (30% v/v) foram adicionados a cerca de 800 mg de amostra de feijão no frasco de PTFE. Para a digestão das amostras de solo, 2,5 mL de ácido nítrico concentrado (65% v/v) e 7,5 mL de ácido clorídrico (37% v/v) foram adicionados a cerca de 1,0 g de amostra de solo no frasco de PTFE.

Os frascos foram fechados e o seu conteúdo misturado por 5 minutos utilizando um banho de ultrassom. Após isso, os frascos fechados foram removidos do banho e deixados à pressão atmosférica por 30 minutos. Finalmente, os frascos foram introduzidos no forno de micro-ondas e o programa de digestão da Tabela 6 foi utilizado. Para evitar formação de espuma e espalhamento do líquido, os frascos foram resfriados à temperatura ambiente por 30 minutos depois do término do programa de digestão, abertos cuidadosamente e água foi adicionada para preencher o volume até 40 mL.

Após o resfriamento, 40 mL de ácido clorídrico (5% m/v) foram adicionados a 40 mL de amostra digerida de solo ou feijão em um balão e a mistura foi aquecida por 15 minutos sob refluxo para reduzir Se(VI) para Se(IV). Durante esse processo, o frasco foi purgado com uma vazão de argônio de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ para remover o cloro que poderia ter-se formado durante o processo de redução. O fator de diluição das amostras de solo e feijão foi de 80 e 100, respectivamente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Parte 1: determinação de Sb, Mo e Cu em APM

4.1.1. Otimização dos parâmetros instrumentais

4.1.1.1. Curvas de pirólise e atomização

As curvas de pirólise e atomização para os três analitos, usando uma solução de padrão aquoso, uma solução do filtro LDC-6 em água régia após uma digestão parcial de micro-ondas, e o mesmo filtro usando análise direta de sólidos e uma massa de aproximadamente 0,2 mg estão mostradas nas Figuras 6, 7 e 8. Para o cobre (Figura 6), as curvas de pirólise e atomização sob as três condições foram basicamente idênticas, indicando que não houve efeito de matriz, tanto da água régia quanto do filtro, e não houve a necessidade de usar qualquer modificador.

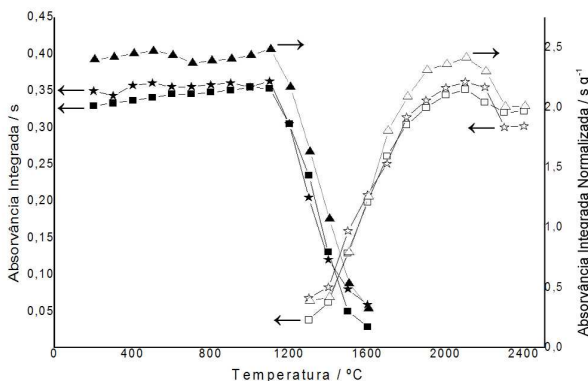


Figura 6. Curvas de pirólise e atomização obtidas por HR-CS GF AAS para o cobre com padrão aquoso (■, □), análise direta de sólidos (▲, Δ) e digestão parcial (★, ☆) com $T_{at} = 2.100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise e $T_{pir} = 1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a atomização.

Para o molibdênio (Figura 7), as curvas de pirólise e atomização para o filtro usando análise direta de sólidos e a extração via microondas foram basicamente idênticas, mostrando novamente que não houve efeito de matriz. As curvas de pirólise e atomização para o padrão aquoso também foram bastante similares, exceto pela concentração diferente de analito na solução padrão e na amostra. Nenhum modificador foi necessário para a determinação de molibdênio; a temperatura de pirólise máxima foi de $1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a temperatura de atomização otimizada foi de $2.550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

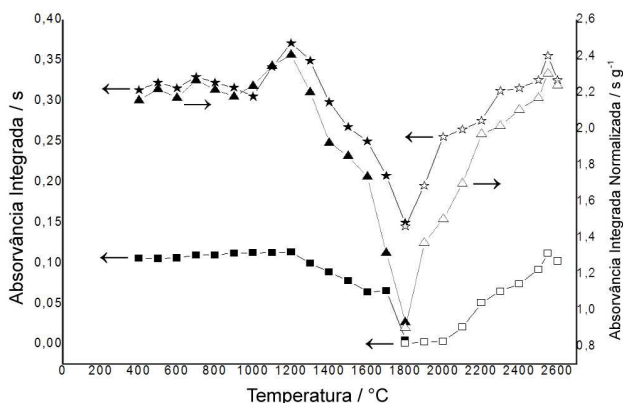


Figura 7. Curvas de pirólise e de atomização obtidas por HR-CS GF AAS para o molibdênio com padrão aquoso (■, □), análise direta de sólidos (▲, Δ) e digestão parcial (★, ☆) com $T_{at} = 2.550\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise e $T_{pir} = 1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a otimização da atomização.

Para o antimônio (Figura 8), tanto a plataforma para amostragem sólida, quanto a plataforma para análise de líquidos, foram recobertas com $400\text{ }\mu\text{g}$ de rutênio como modificador permanente [58]. Apesar de a sensibilidade da análise direta de sólidos parecer ser menor do que com a extração com água régia, essa diferença se torna mínima na temperatura de pirólise otimizada em $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ e na temperatura de atomização de $1.800\text{ }^{\circ}\text{C}$. O comportamento do padrão aquoso foi bastante similar ao da amostra, seja sólida ou extraída, o que novamente indica que não há influência da matriz no sinal do antimônio.

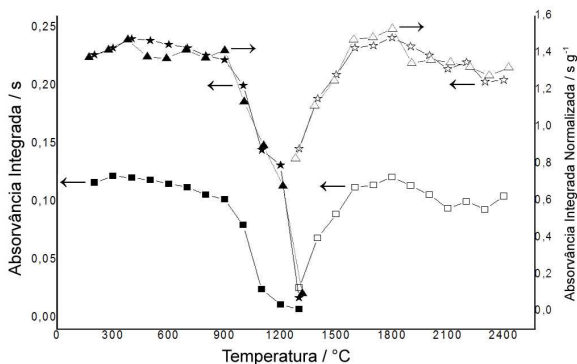


Figura 8. Curvas de pirólise e de atomização obtidas por HR-CS GF AAS para o antimônio com padrão aquoso (■, □), análise direta de sólidos (▲, △) e digestão parcial (★, ☆) com $T_{at} = 1.800\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a atomização e $T_{pir} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a pirólise.

4.1.1.2. Seleção dos comprimentos de onda

Para a determinação de cobre, a linha principal em 324,754 nm foi selecionada para o desenvolvimento do método e para a determinação de baixas concentrações de cobre. Um exemplo de espectro de absorção de cobre nesta linha é mostrado na Figura 9, e se torna óbvio que não há interferência espectral neste comprimento de onda. Para concentrações maiores de cobre (nos filtros LDC), entretanto, foi necessário reduzir a sensibilidade da determinação para que fosse possível introduzir uma massa significativa no forno de grafite quando a análise direta de sólidos foi utilizada. Por esta razão, a linha secundária

em 216,509 nm foi usada, que é cerca de uma ordem de magnitude menos sensível que a linha principal.

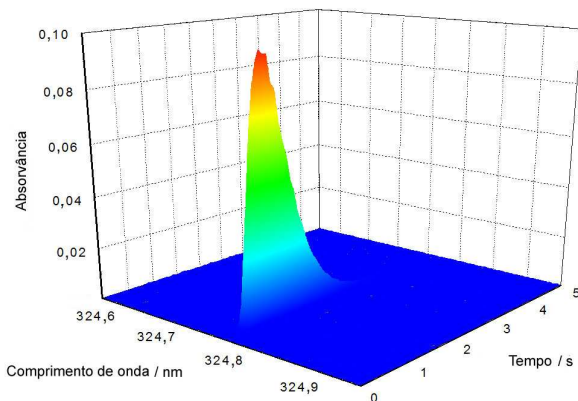


Figura 9. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o cobre na amostra S-36, nas vizinhanças da linha analítica em 324,754 nm, $T_{\text{pir}} = 1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{at}} = 2.100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Um fundo estruturado aparece no espectro, assim como uma linha de absorção atômica do níquel em 216,636 nm, como pode ser visto na Figura 10. Entretanto, tanto o fundo quanto o níquel não se mesclavam com a linha do analito, então nenhuma medida adicional precisou ser feita para corrigir esses eventos espectrais.

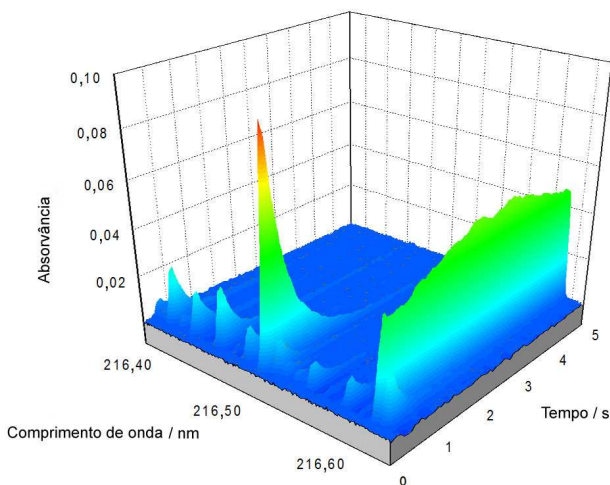


Figura 10. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o cobre na amostra LDC-5, nas vizinhanças da linha analítica em 216,509 nm, $T_{\text{pir}} = 1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{at}} = 2.100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A linha principal em 313,259 nm foi usada exclusivamente para a determinação de molibdênio, e o padrão aquoso exibiu um sinal ideal sob as condições de atomização usadas no método, como é mostrado na Figura 11. Quando uma amostra de filtro foi analisada, o sinal do analito ainda mostrou um formato perfeitamente simétrico, como é observado na Figura 12; a única diferença é que novamente apareceu uma linha de absorção do níquel, a qual, entretanto, não causou interferência e até poderia ser usada para o desenvolvimento de um método apropriado para a determinação simultânea desses dois elementos. Apesar de o níquel ser importante para o estudo ambiental, sua determinação não foi

considerada neste estudo, pois não é um componente típico das pastilhas e lonas dos freios dos veículos.

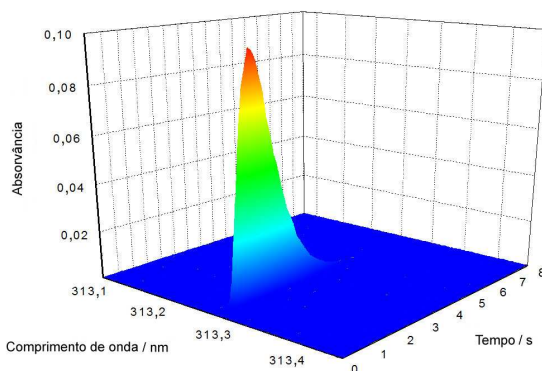


Figura 11. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o molibdênio em um padrão aquoso, nas vizinhanças da linha analítica em 313,259 nm, $T_{\text{pir}} = 1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{at}} = 2.550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

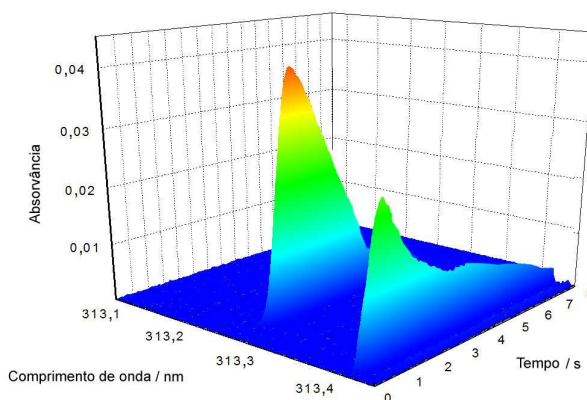


Figura 12. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o molibdênio no filtro LDC-5, nas vizinhanças da linha analítica em 313,259 nm, $T_{\text{pir}} = 1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{at}} = 2.550\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A quantidade de Sb presente nos filtros foi muito grande, tal que a linha principal em 217,581 nm não permitia uma precisão boa para uma quantidade de amostra tolerável. Assim sendo, uma linha secundária com menor sensibilidade foi selecionada para o Sb em 212,739 nm. A Figura 13 mostra uma das análises. Notou-se, a partir do gráfico tridimensional, que o fundo era estruturado. Através de uma separação temporal do sinal e do fundo estruturado, foi possível, assim, realizar a avaliação do sinal propriamente dito.

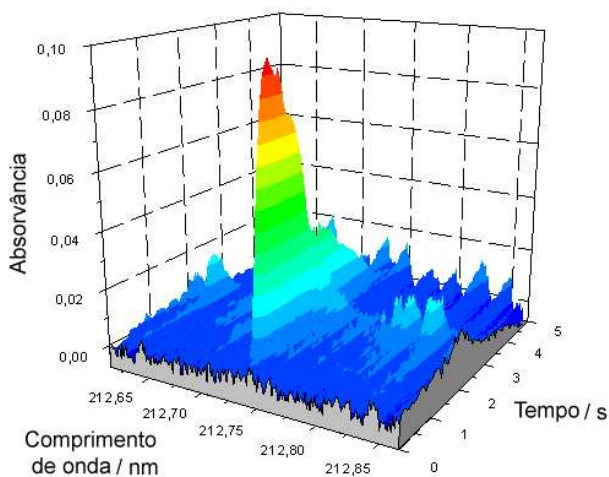


Figura 13. Espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o antimônio no filtro LDC-5, utilizando modificador permanente rutênio, nas vizinhanças da linha analítica em 212,739 nm, $T_{\text{pir}} = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{at}} = 1.800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.1.1.3 Parâmetros de mérito

Após todas as condições do programa de temperatura terem sido otimizadas, as mesmas foram adotadas para a construção das curvas de calibração. As equações de regressão linear, o coeficiente de correlação (R), a c_0 , LOD e LOQ obtidos para Sb, Cu e Mo são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7. Parâmetros de mérito para a determinação de Sb, Cu e Mo por HR-CS SS GF AAS.

	Sb	Cu	Mo
Equação da Reta	$A_{\text{int}} = 0,0037 m_{\text{Sb}} + 0,0041$	$A_{\text{int}} = 0,0053 m_{\text{Cu}} + 0,0010$	$A_{\text{int}} = 0,0126 m_{\text{Mo}} + 0,0002$
R	0,9995	0,9999	0,9985
LOD / $\mu\text{g g}^{-1}$	15	15	15
LOQ / $\mu\text{g g}^{-1}$	50	50	50
c_0 / $\mu\text{g L}^{-1}$	2,05	0,51	0,72

A concentração característica, c_0 , é a concentração de analito necessária para gerar uma absorvância de 0,0044. Os valores mencionados pelo fabricante são $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,24 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ para Sb, Cu e Mo, respectivamente.

4.1.2. Comparação dos procedimentos de preparação das amostras

Para comparação, o filtro “LDC-6” foi escolhido para ser analisado após uma digestão parcial via forno de micro-ondas e uma extração com ultrassom usando água régia em ambos os casos, e os mesmos parâmetros instrumentais da análise direta de sólidos. Os resultados estão exibidos na Tabela 8; não há diferença significativa entre os resultados de cobre e antimônio obtidos com os três métodos,

baseados em um nível de confiança do teste t-student de 95%. O resultado obtido para o molibdênio usando a extração via ultrassom pode ser considerada baixa, dependendo do programa estatístico usado; entretanto, a diferença não é alta. A precisão obtida com os três procedimentos é também bastante similar e tipicamente entre 5 e 10% de desvio padrão relativo (RSD). Os resultados mostram que uma digestão parcial via micro-ondas sem o uso de ácido fluorídrico é o suficiente para extrair os analitos investigados do material particulado.

Tabela 8. Resultados obtidos para a determinação de cobre, molibdênio e antimônio no filtro de fibra de vidro “LDC-6” com análise direta de sólidos, após uma digestão parcial via micro-ondas e após extração via ultrassom; todos os valores em $\mu\text{g g}^{-1}$ e $n = 5$.

Método	Cu	Mo	Sb
Direta de Sólidos	714 ± 43	179 ± 9	238 ± 19
Micro-ondas	705 ± 50	167 ± 5	235 ± 20
Ultrassom	680 ± 70	150 ± 10	230 ± 10

Outra comparação entre os três métodos e as técnicas de preparação de amostras é mostrada na Tabela 9, onde os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) são comparados entre os três analitos. O LOD é definido como três vezes o desvio padrão de 10 medidas do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração; o LOQ é baseado em dez vezes o desvio padrão das mesmas medidas. O melhor LOD e LOQ foram obtidos usando a técnica de análise direta de sólidos; entretanto, os valores obtidos para as duas técnicas de extração são bastante similares, então esse critério não pode ser usado para escolher dentre as três técnicas.

Tabela 9. LOD e LOQ para Cu, Mo e Sb em filtros de fibra de vidro usando análise direta de sólidos, após uma digestão parcial via micro-ondas e após extração via ultrassom; todos os valores em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Analito	Direta de Sólidos		Micro-ondas		Extração Ultrassom	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ	LOD	LOQ
Cu	15	50	15	50	18	60
Mo	15	50	18	60	21	70
Sb	15	50	18	60	21	70

Há, pelo menos, duas razões para a semelhança dos resultados: primeiro, as medidas do branco para a análise direta de sólidos foi feita inserindo e “atomizando” cerca de 0,2 mg de um filtro não usado no forno de grafite. Isso vai contra a prática normal em SS-GF AAS, que estabelece o uso da “resposta de massa zero” [59], isto é, a inserção de uma plataforma vazia repetidas vezes e a execução do programa de temperatura para o cálculo do LOD e do LOQ. Tal procedimento pode ser justificado pelo fato de para a grande maioria das amostras sólidas ser impossível encontrar um “branco real” que não contenha o analito. Entretanto, este não foi o caso no presente trabalho já que foi possível dispor de um filtro não usado, o que deteriorou o LOD de um fator de 2-3 comparado quando se insere uma plataforma SS vazia. Em contraste a isso, apesar de a extração ácida de um filtro não usado ter sido utilizada para as duas outras técnicas, essa extração não continha concentração detectável dos analitos investigados e o filtro da matriz não foi introduzido no atomizador. Além do mais, soluções extraídas bastante

concentradas foram usadas nestes experimentos, então o total de amostra ou amostra extraída introduzida no tubo de grafite foi bastante similar para as três técnicas.

Uma terceira comparação foi feita considerando o tempo total de análise e os reagentes usados para cada um dos três métodos. A preparação inicial da amostra, ou seja, a moagem dos filtros, é a mesma para os três procedimentos, o que significa que isso não deve ser levado em conta. O mesmo é válido para a calibração, que usa soluções padrões nos três casos. A determinação final, que é normalmente feita em triplicata, leva em consideração o programa de temperatura do forno de grafite e demora cerca de 10 minutos para a amostra líquida e cerca de 13 minutos para a amostra sólida, o que não é uma diferença significativa. A única diferença significativa é a preparação de amostra adicional nas técnicas de extração, o que leva pelo menos 60 minutos para a extração parcial via micro-ondas, incluindo a pesagem, introdução no próprio aparelho, resfriamento e diluição das amostras. O mesmo procedimento leva cerca de 90 minutos para a extração via ultrassom. Além disso, em ambos os procedimentos, água régia concentrada é introduzida no tubo de grafite, o que resulta em uma rápida deterioração das partes do tubo; qualquer diluição do ácido obviamente resultará em uma deterioração proporcional do LOD e LOQ.

Por estas razões, a análise direta de sólidos foi escolhida como uma melhor técnica de APM coletados em filtros de fibra de vidro.

4.1.3. Resultados obtidos com análise direta de sólidos

4.1.3.1. Verificação da exatidão

Uma das questões que pode ser levantada quando a análise direta de sólidos é usada ao invés de técnicas como digestão ou extração é sobre a homogeneidade da distribuição do analito no filtro, pois apenas pequenas porções do mesmo são usadas na determinação. Por esta razão, dois filtros, S-36 e S-54, foram divididos em oito partes para testar a homogeneidade. Os resultados estão presentes na Tabela 10. Não houve diferença significativa no conteúdo de cobre encontrado nas diferentes partes dos dois filtros com um intervalo de confiança de 95%, ou seja, a distribuição do analito no filtro pode ser considerada homogênea dentro do erro experimental. Tanto o antimônio quanto o molibdênio não puderam ser detectados nestes filtros; entretanto, pode-se assumir que sua distribuição seja homogênea, ao menos quando a origem da contaminação for a mesma, isto é, elementos relacionados ao tráfego de veículos.

Tabela 10. Resultados obtidos para a determinação de cobre em dois filtros, S-36 e S-54, cada um dividido em oito partes para testar a homogeneidade, usando análise direta de sólidos HR-CS GF AAS e calibração com padrão aquoso; $\lambda = 324,754 \text{ nm}$; $n = 5$.

Seção	Cu no filtro S-36 / $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD / %	Cu no filtro S-54 / $\mu\text{g g}^{-1}$	RSD / %
1	120 ± 6	5	90 ± 5	6
2	123 ± 5	4	93 ± 5	5
3	122 ± 6	5	92 ± 5	5
4	121 ± 5	4	90 ± 6	6
5	120 ± 7	6	97 ± 8	8
6	127 ± 10	8	93 ± 7	7
7	124 ± 6	5	92 ± 5	5
8	122 ± 5	4	90 ± 5	6

Três CRM, BCR 176R (“cinzas atmosféricas”), NIST SRM 1648 (“material particulado urbano”) e NIST SRM 1649a (“pó urbano”) foram analisados e os resultados estão dispostos na Tabela 11. Infelizmente, apenas um dos CRM possuía um valor certificado para o molibdênio; entretanto, todos os valores encontrados estão de acordo com os certificados em um intervalo de confiança de 95%.

Tabela 11. Determinação de Cu, Mo e Sb em três CRM: BCR 176R (“cinzas atmosféricas”), NIST SRM 1648 (“material particulado urbano”) e NIST SRM 1649a (“pó urbano”) usando HR-CS SS GF AAS e calibração com padrões aquosos; todos valores em $\mu\text{g g}^{-1}$; todos os valores encontrados são a média \pm o desvio padrão de $n = 5$.

CRM	Analito	Certificado	Encontrado
BCR 176R	Cu	1050 ± 70	950 ± 70
	Sb	418 ± 18	430 ± 18
NIST SRM 1648	Cu	609 ± 27	615 ± 30
	Sb	45*	50 ± 5
NIST SRM 1649a	Cu	223 ± 7	230 ± 8
	Mo	13.5 ± 0.9	15 ± 1
	Sb	29.9 ± 0.7	35 ± 5

*Valor não-certificado.

Isso mostra que a análise direta de sólidos usando HR-CS GF AAS com calibração com padrões aquosos pode ser usada para esse tipo de análise.

4.1.3.2. Resultados

Os resultados obtidos para o cobre, antimônio e molibdênio nos filtros LDC-5 a LDC-8, tanto no APM coletado quanto no ar atmosférico, estão dispostos nas Tabelas 12, 13 e 14, respectivamente. Os resultados para a determinação de cobre nos filtros S-36 e S-54 estão disponíveis na Tabela 15; molibdênio e antimônio não foram detectados

nestes dois filtros. A precisão, expressa em RSD, foi melhor que 10% em todos os casos, o que é aceitável para determinação rotineira de elementos traço em APM coletados em filtros de fibra de vidro.

Tabela 12. Resultados obtidos para a determinação de cobre nos filtros LDC, no APM e no ar atmosférico, usando HR-CS SS GF AAS e calibração com padrões aquosos; $\lambda = 216,509$ nm; todos os valores encontrados são a média \pm o desvio padrão de $n = 5$.

Amostra	Cu no filtro / $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu no APM / mg g^{-1}	Cu no ar / ng m^{-3}	RSD / %
LDC-5	680 ± 55	$20,4 \pm 1.6$	2.010 ± 161	8
LDC-6	714 ± 64	$28,5 \pm 2.5$	2.820 ± 254	9
LDC-7	758 ± 30	$30,1 \pm 1.2$	2.980 ± 119	4
LDC-8	832 ± 66	$48,9 \pm 3.9$	4.860 ± 389	8

Tabela 13. Resultados obtidos para a determinação de molibdênio nos filtros LDC, no APM e no ar atmosférico, usando HR-CS SS GF AAS e calibração com padrões aquosos; $\lambda = 313,259$ nm; todos os valores encontrados são a média \pm o desvio padrão de $n = 5$.

Amostra	Mo no filtro / $\mu\text{g g}^{-1}$	Mo no APM / mg g^{-1}	Mo no ar / ng m^{-3}	RSD / %
LDC-5	163 ± 8	$4,8 \pm 0.2$	498 ± 25	5
LDC-6	179 ± 9	$7,5 \pm 0.4$	715 ± 36	5
LDC-7	193 ± 13	$7,1 \pm 0.5$	762 ± 53	7
LDC-8	210 ± 17	$12,3 \pm 1.0$	1.215 ± 97	8

Tabela 14. Resultados obtidos para a determinação de antimônio nos filtros LDC, no APM e no ar atmosférico, usando HR-CS SS GF AAS e calibração com padrões aquosos; $\lambda = 212,739$ nm; todos os valores encontrados são a média \pm o desvio padrão de $n = 5$.

Amostra	Sb no filtro / $\mu\text{g g}^{-1}$	Sb em APM / mg g^{-1}	Sb no ar / ng m^{-3}	RSD / %
LDC-5	238 ± 13	$6,5 \pm 0,5$	620 ± 40	6
LDC-6	240 ± 19	$9,8 \pm 0,8$	920 ± 75	8
LDC-7	245 ± 10	$9,2 \pm 0,4$	820 ± 35	4
LDC-8	330 ± 15	$19,8 \pm 1,0$	1820 ± 90	5

Todos os resultados obtidos para o cobre, molibdênio e antimônio estão dispostos na Tabela 15.

Tabela 15. Resultados obtidos para a determinação de cobre, molibdênio e antimônio em filtros de fibra de vidro e suas razões usando HR-CS SS GF AAS e calibração com padrões aquosos.

Amostra	Cu no filtro / $\mu\text{g g}^{-1}$	Mo no filtro / $\mu\text{g g}^{-1}$	Sb no filtro / $\mu\text{g g}^{-1}$	Cu: Sb	Cu:M o	Sb: Mo
LDC-5	680 ± 20	163 ± 8	220 ± 13	3,1	4,2	1,3
LDC-6	714 ± 43	179 ± 9	238 ± 19	3,0	4,0	1,3
LDC-7	758 ± 30	193 ± 13	246 ± 10	3,1	3,9	1,3
LDC-8	832 ± 50	210 ± 17	342 ± 15	2,5	3,9	1,6
S-36	$93 \pm 10^{(a)}$	$< 15^{(a)}$	$< 15^{(a)}$	-	-	-
S-54	$125 \pm 10^{(a)}$	$< 15^{(a)}$	$< 15^{(a)}$	-	-	-

(a) Valores médios da Tabela 9.

A razão entre os três analitos é bastante similar nos quatro filtros LDC-5 a LDC-8 e é aproximadamente uma razão de Cu:Mo:Sb \approx 4:1:1,4 em todas as quatro amostras, o que sugere que a fonte dos três elementos é a mesma. O número limitado de amostras analisadas neste estudo, que foi mais dedicado ao desenvolvimento de método, certamente não permite uma validação estatística; entretanto, uma

comparação dos resultados com valores publicados é interessante. Kukutschová *et al.* [60] investigaram uma pastilha de freio semi-metálica que é largamente usada nos EUA, na Europa e na Ásia, e que possui uma razão de Cu:Mo:Sb $\approx 6,5:1:1,8$ e uma razão de Cu:Sb $\approx 3,6$, o que é perto às razões encontradas neste trabalho. Os autores admitem, porém, que há uma grande variedade de freios no mercado e sua composição verdadeira é praticamente segredo de mercado. Essa composição também pode mudar de país para país e com o tempo, novas composições podem ser introduzidas sem anúncios para o público.

A maioria dos outros autores não inclui molibdênio em seus estudos, mas há razões de Cu:Sb relatadas para APM coletado em áreas de tráfego intenso. Weckwerth [4] reporta uma razão de Cu:Sb ≈ 5 para as amostras coletadas em 12 locais em Colônia, Alemanha, enquanto que Voutsas [5] menciona uma razão entre 13,2 e 17,4 de Cu:Sb na área urbana de Thessaloniki, Grécia. Gómez *et al.* [1] encontraram uma razão de Cu:Sb entre 5,6 e 8,0 para um grande número de amostras coletadas em Buenos Aires, Argentina e concluíram que essa razão indica que a fonte da poluição é devido às pastilhas e lonas dos freios dos veículos. Assim, com base na razão entre os elementos determinados, pode-se assumir que a fonte de contaminação encontrada nos filtros LDC é também devida às pastilhas e lonas dos freios dos veículos, ou seja, relacionada ao tráfego de veículos. Em contraste a isso, a contaminação de cobre encontrada nos filtros S-36 e S-54 pode ser de outra fonte, pois não foram detectados molibdênio e antimônio.

4.2. Parte 2: determinação de Se em solo e em feijão

Selênio no solo está presente, na maioria dos casos, em forma de minerais, ou seja, em sua forma inorgânica. Já selênio em materiais biológicos, como feijão, está comumente presente em compostos complexos orgânicos, como o selenometionina, o que exige condições extremas para que seja completamente mineralizado – uma pré-condição para as determinações utilizando HG-GF AAS. Por esse motivo, o procedimento de digestão precisa ser investigado com cuidado para garantir a total mineralização dos compostos orgânicos de selênio. O estado de oxidação do selênio é importante também, pois apenas Se(IV) forma hidretos gasosos, assim uma etapa de redução é obrigatória se Se(VI) for formado durante a digestão. Finalmente, os diferentes parâmetros no procedimento de HG-GF AAS com aprisionamento *in situ* em um tubo de grafite recoberto com irídio precisa ser otimizado também. Esses parâmetros são: temperaturas de aprisionamento e atomização, vazão do gás de arraste (argônio), concentração das soluções de arraste e redutoras e a prevenção da oxidação de retorno de Se(IV) para Se(VI).

4.2.1. Temperaturas de aprisionamento e de atomização

A temperatura de aprisionamento do seleneto de hidrogênio na plataforma recoberta de irídio e a temperatura de atomização foram otimizadas usando uma solução padrão aquosa de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Se. A sensibilidade do Se aumentou com a elevação da temperatura de

aprisionamento até cerca 700 a 800 °C, como é mostrado na Figura 14. Entretanto, um aumento do efeito de memória [61] foi observado para temperaturas de aprisionamento superiores a 500 °C. Este efeito deve-se à decomposição de H_2Se nestas temperaturas e a deposição de Se no capilar de injeção. Assim, uma temperatura de aprisionamento de 500 °C foi escolhida para todos os experimentos futuros. O fato de haver um aumento excessivo entre 500 e 700 °C na temperatura de aprisionamento já mostra que o aprisionamento de H_2Se em 500 °C não é quantitativo.

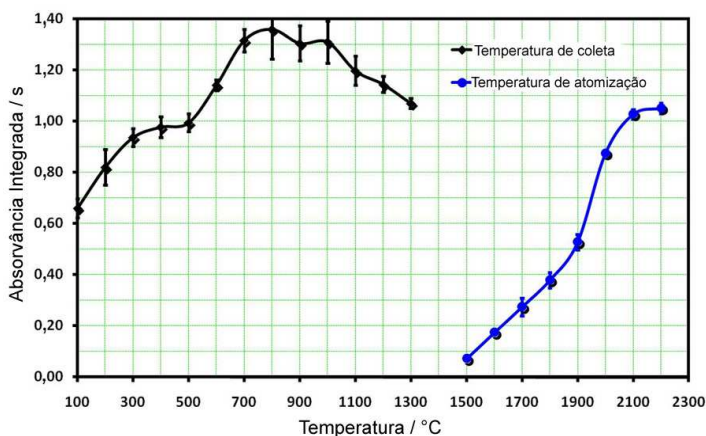


Figura 14. Otimização da temperatura de coleta (aprisionamento) do seleneto de hidrogênio em um tubo de grafite recoberto com irídio e a temperatura de atomização para selênio; solução de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Se; as barras de erros são o desvio padrão de $n = 3$.

A sensibilidade do selênio aumentou até uma temperatura de atomização de 2.100 °C, como é mostrado na Figura 14. Acima disso,

começou a decair; portanto, esta temperatura foi escolhida para todos os experimentos futuros. A Tabela 5 mostra o programa de temperatura otimizado para o forno de grafite usado. O tubo de grafite foi pré-aquecido a uma temperatura de 500 °C e permaneceu por 30 segundos nesta etapa para aprisionar o H_2Se no tubo de grafite recoberto de irídio. Então, o Se aprisionado foi atomizado a 2.100 °C e a absorvância integrada foi medida. O tubo de grafite foi limpo com a vazão do gás de purga e com uma temperatura de 2.200 °C para que não vaporizasse o modificador permanente irídio. Os valores otimizados de temperatura são diferentes, mas comparáveis a temperaturas de aprisionamento e atomização publicados na literatura [46, 62-66].

4.2.2. Influência da vazão do gás argônio

A influência da vazão do gás argônio, usado para transportar o seleneto de hidrogênio ao tubo de grafite, na absorvância integrada e na repetição das medidas está mostrada na Figura 15. Para uma vazão de argônio menor que 300 mL min⁻¹, o sinal da absorvância integrada para Se foi baixo e instável. Isso é provavelmente devido à liberação incompleta e inconsistente do seleneto de hidrogênio da fase líquida, então uma parte significativa do gás ainda estava dissolvido no líquido e bombeado para o descarte. Para uma vazão de argônio entre 300 e 600 mL min⁻¹, a sensibilidade foi aproximadamente constante, com uma pequena queda para vazões mais altas. É interessante notar que aparentemente o hidrogênio que foi desenvolvido na reação entre o boroidreto de sódio e o ácido de arraste não é capaz de liberar o gás

seleneto de hidrogênio eficientemente da fase líquida. Finalmente, para uma vazão de gás argônio maior que 600 mL min^{-1} , a vazão total foi aparentemente muito alta para garantir o aprisionamento eficiente do seleneto de hidrogênio no tubo de grafite recoberto com irídio. Portanto, uma vazão de 300 mL min^{-1} foi selecionada para as análises futuras.

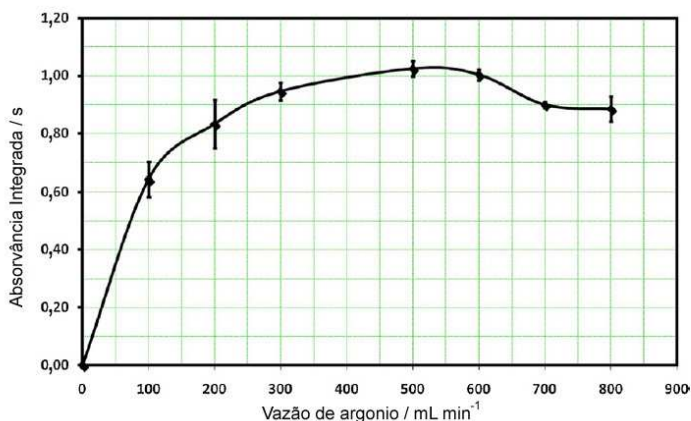


Figura 15. Influência da vazão de argônio para o transporte do seleneto de hidrogênio ao atomizador na absorvância integrada de selênio; solução de $10 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Se}$; as barras de erros são o desvio padrão de $n = 3$.

4.2.3. Influência da concentração do ácido e do agente redutor

O sinal da absorvância integrada para o selênio aumentou rapidamente com o acréscimo da concentração de ácido clorídrico usado como solução de arraste até uma concentração de 2% (v/v), e um pouco mais quando uma concentração de cerca 5% (v/v) de HCl foi alcançada.

Um aumento na concentração de HCl não teve influência significativa no sinal de Se, exceto por aumentar a imprecisão. A proporção do bombeamento de HCl como solução carreadora foi fixada em 7 mL min^{-1} . Uma concentração de 5% (v/v) de HCl foi usada para todas as análises.

A concentração do agente redutor (boroidreto de sódio) também foi otimizada entre 0,1 e 10% (m/v), usando uma concentração fixa de 0,5% de hidróxido de sódio para a estabilização da solução. A proporção de vazão para a solução de redução foi fixada em 3 mL min^{-1} . A Figura 16 mostra que o sinal do selênio aumentou com a elevação da concentração da solução redutora até cerca de 1% (m/v) de NaBH_4 . Então, o sinal manteve-se constante de 1 a 5% (m/v) e diminuiu para valores superiores de concentração – que também foi acompanhado da diminuição significativa da precisão, provavelmente devido à reação bastante violenta sob essas condições. Uma concentração de boroidreto de sódio de 1% (m/v), estabilizada com 0,5% (m/v) de hidróxido de sódio, foi utilizada neste trabalho.

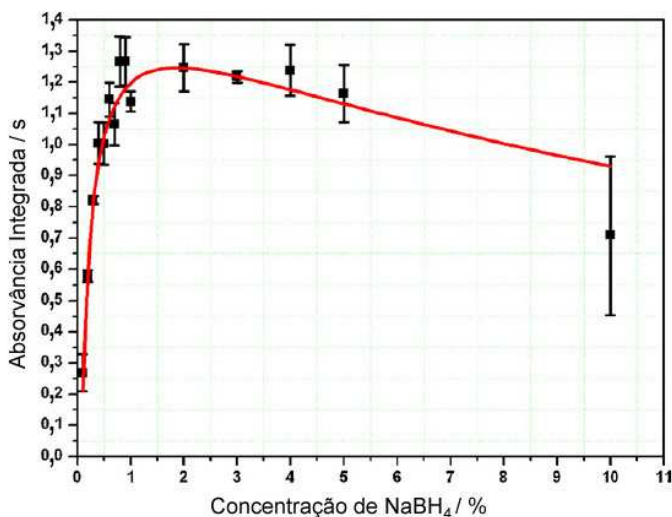


Figura 16. Influência da concentração da solução de redução (NaBH_4) na absorvância integrada de Se; solução de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Se; as barras de erros são o desvio padrão de $n = 3$.

4.2.4. Redução de Se(VI) para Se(IV)

Somente o íon selênio tetravalente forma seleneto de hidrogênio. Isso significa que todo o selênio nos padrões de calibração e nas soluções das amostras deve estar nessa forma e que qualquer selênio hexavalente precisa ser reduzido para Se(IV) antes da geração de hidretos. A redução de Se(VI) para Se(IV) é normalmente feita pelo aquecimento de uma mistura “1 + 1” de uma solução da amostra digerida + HCl concentrado sob refluxo por 30 minutos, na prática, a qual se tornou parte de diversos padrões nacionais e internacionais. Entretanto, a recuperação de selênio usando HG AAS é bastante

dependente do tempo que se passou entre a redução de Se(VI) para Se(IV) e a geração de hidretos [53, 54]. Normalmente, a recuperação completa só é obtida quando a geração de hidretos for feita imediatamente após a redução, caso contrário, valores incorretos de selênio serão obtidos com o aumento do tempo entre a redução e a determinação. Esse problema estava relacionado à oxidação de retorno do Se(IV) para Se(VI) pelo gás de cloro que foi formado no processo de redução e não foi removido da solução [65]. A saída proposta para evitar esse problema foi purgar a solução com um gás inerte durante o processo de redução a fim de remover o gás cloro da solução. Também vale mencionar que o tempo necessário para a redução de Se(VI) pode ser diminuído quando a solução foi purgada durante a etapa de redução [54].

A purga proposta da solução durante a redução com HCl, assim como a concentração de HCl necessária para a redução nestas condições, foram investigadas. Uma solução modelo contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Se foi digerida com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, seguida de uma redução com HCl de diferentes concentrações e períodos, purgando a solução durante o processo de redução com uma vazão de cerca de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ de argônio. A recuperação completa de Se foi possível sob essas condições para uma mistura “1 + 1” de uma solução padrão digerida + 5% v/v de HCl, apenas após 10 minutos de tempo de redução; a sensibilidade para o selênio não mudou até 40 minutos de tempo de redução. Isso significa uma redução significativa no tempo necessário para converter todo Se(VI) para Se(IV) e também a concentração de HCl que é necessária para esse processo. A Figura 17 mostra a

estabilidade dos valores integrados de absorvância obtidos após 188 horas (aproximadamente oito dias) para o padrão de selênio tratado desta maneira. Além das variações diárias comuns da sensibilidade, os sinais integrados de absorvância não mostraram nenhuma tendência de diminuir com o tempo, indicando que não há oxidação de retorno de Se(IV) para Se(VI). Essa estabilidade é considerada muito importante para o procedimento de rotina, no qual as amostras digeridas e reduzidas frequentemente não podem ser analisadas imediatamente após a sua preparação.

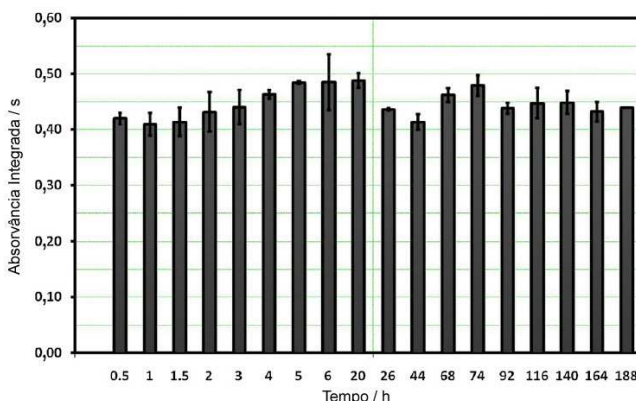


Figura 17. Influência do tempo entre a redução de Se(VI) a Se(IV) e a determinação de Se por HG-GF AAS no sinal de absorvância integrada; solução de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Se; as barras de erros são o desvio padrão de $n = 3$; coeficiente de variação = 0,03 s; média = 0,44 s.

4.2.5. Mineralização dos compostos orgânicos de selênio

Pouco foi pesquisado sobre técnicas modernas de digestão com micro-ondas para esse propósito; por isso, o processo de investigação iniciou-se com o procedimento proposto pelo fabricante para produtos alimentícios e agrícolas. Para verificar se a adequação do programa de digestão foi apropriado para a total mineralização de selênio, etapa fundamental para a determinação deste elemento usando HG AAS, duas amostras de feijão foram selecionadas aleatoriamente. Para cada amostra, nove digestões foram realizadas: (i) a amostra de feijão sem adições; (ii) a amostra de feijão com $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de solução padrão de Se(IV) inorgânico; e (iii) a amostra de feijão com $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de solução padrão de selênio orgânico preparado de selenometionina ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{Se}$). Todas as digestões foram feitas em triplicatas. Após a digestão via micro-ondas, 20 mL de HCl (5% m/v) foi adicionado a 20 mL de amostras de feijão digeridas em um frasco de fundo redondo e aquecido por 20 minutos sob refluxo e vazão de argônio. O sinal de absorvância integrada das medidas de selênio para todas as replicatas via HG-GF AAS é mostrado na Figura 18; a recuperação média de $100 \pm 2\%$ na solução prova que todos os compostos orgânicos de selênio foram mineralizados na digestão ácida via micro-ondas e nenhum selênio foi perdido no procedimento de preparação da amostra. Vale também mencionar que nenhum ácido perclórico ou sulfúrico foi usado na digestão. Experimentos similares também foram feitos com as amostras de solo com resultados essencialmente idênticos.

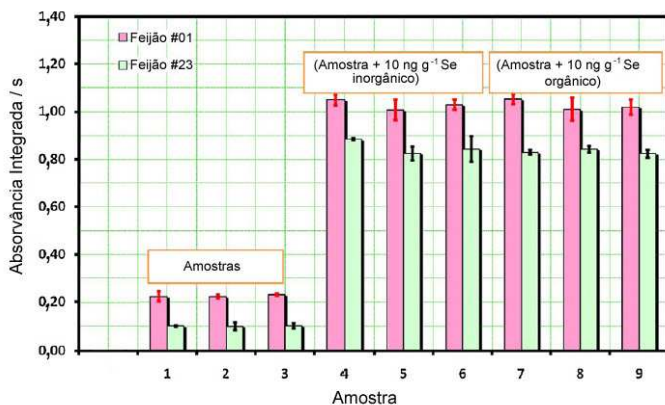


Figura 18. Recuperação do Se(IV) inorgânico e selênio orgânico (selenometionina) adicionados a duas amostras de feijão antes da digestão via micro-ondas; todas as digestões foram feitas em triplicatas; as barras de erros são o desvio padrão de $n = 3$ e determinações de Se nas soluções digeridas.

4.2.6. Parâmetros de mérito

A massa característica, m_0 , que é definida como a massa de analito que fornece uma absorvância integrada de 0,0044 s, foi de 95 pg de Se. Isso é significativamente mais alto que os valores típicos reportados para GF AAS (entre 25 e 30 pg de Se), o que indica o aprisionamento não-quantitativo de hidreto de selênio no forno de grafite. Uma estimativa indica que somente 25 a 30% do H_2Se podem ser retidos no tubo de grafite a 500 °C. Isso, entretanto, não é um grande problema pois uma eficiência de aprisionamento pode ser compensada

facilmente por um tempo de coleta maior se for necessário. Além disso, os resultados possuíram um alto fator de reprodutibilidade e de exatidão.

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), definidos como três e dez vezes, respectivamente, o desvio padrão de dez medidas do branco e divididos pela inclinação da curva de calibração, foram 30 ng L⁻¹ e 101 ng L⁻¹ Se, respectivamente. A curva de calibração de Se mostrou ser linear até uma absorvância integrada de cerca 0,5 s (5 µg L⁻¹ Se) com uma equação de regressão linear de $A_{int} = 0,0973m_{Se} + 0,0191$ e um coeficiente de correlação de $R_2 = 0,9888$; para valores altos de absorvância integrada, entretanto, a curva exibiu uma não-linearidade pronunciada, necessitando diluição das soluções das amostras.

4.2.7. Análise quantitativa das amostras de solo e feijão

Os resultados obtidos para as amostras de quatro CRM relacionados estão dispostos na Tabela 16. O resultado obtido para o CRM de arroz está dentro do intervalo de confiança de 95% do valor certificado e o resultado encontrado para o CRM de soja está próximo do valor recomendado para confirmar que o método proposto é apropriado para a determinação de selênio em amostras de feijão. Os valores encontrados para os dois CRM de solo estão dentro do intervalo de confiança de 95% do valor recomendado ou certificado, confirmando a exatidão do procedimento proposto.

Sem entrar em detalhes, os resultados dispostos na Tabela 17 mostram que o conteúdo de selênio nas amostras coletadas de feijão variou bastante: 5,5 ng g⁻¹ até 1726 ng g⁻¹. Os resultados também

mostram que o método proposto é sensível e exato para determinar o conteúdo de selênio em todas as amostras coletadas de feijão. A precisão, que é tipicamente entre 5 e 10% de RSD, é bastante aceitável para o procedimento de rotina para a determinação de um grande número de amostras. A variação do conteúdo de selênio nas amostras investigadas de solo, disponíveis na Tabela 18, $113 \mu\text{g g}^{-1}$ e $1692 \mu\text{g g}^{-1}$, é muito menos pronunciado do que as amostras de feijão; entretanto, os resultados não serão interpretados. A precisão para a determinação das amostras de solo foi claramente melhor que a observada nas amostras de feijão; isso é devido a maior heterogeneidade das amostras de feijão e a significativa diferença de dureza dos compostos (o feijão não é completamente homogêneo em sua dureza, possuindo componentes rígidos e moles), o que pode resultar em efeitos de segregação [66].

Tabela 16. Resultados obtidos para Se em diferentes CRM, n = 5.

Amostras (CRM)	Valor certificado / ng g^{-1}	Concentração encontrada / ng g^{-1}	RSD / %
Soja	22*	33 ± 2	5
Arroz	61 ± 15	68 ± 7	10
MURST-ISS- A1	2.200 ± 100	2.076 ± 129	6,2
BCR 142	530*	518 ± 18	3,4

* Valor não-certificado.

Tabela 17. Resultados obtidos para Se em amostras de feijão coletadas em vários estados do Brasil, n = 5.

Amostras	Concentração encontrada / ng g⁻¹	RSD / %
B01 (FAM1)	94 ± 4	4
B02 (FAM2)	209 ± 23	11
B03 (FPA1)	345 ± 22	6
B04 (PACE1)	1.726 ± 55	3,2
B05 (FPE1)	280 ± 23	8
B06 (FPE2)	19 ± 1,3	7
B07 (AL1)	191 ± 11	6
B08 (FMS1)	178 ± 9	5
B09 (GO)	5,5 ± 0,4	8
B10 (FMO1)	107 ± 7	6,5
B11 (FMO2)	101 ± 9	9
B12 (FSP1)	35 ± 1.5	4
B13 (FSP2)	7,4 ± 0,7	10
B14 (FSP3)	18 ± 1	6
B15 (FPR1)	17 ± 0,75	4,5
B16 (FSC1)	8.8 ± 0,66	7,5
B17 (FSC2)	35 ± 0,8	2,2
B18 (FRS1)	17 ± 1,3	7,5
B19 (FRS2)	13 ± 0,4	3,2
B23 (EU-PR)	39 ± 6,7	17

Tabela 18. Resultados obtidos para Se em amostras de solo coletadas em vários estados do Brasil, n = 5.

Amostras	Concentração encontrada / ng g⁻¹	RSD / %
S01 (F/IR/AM)	604 ± 15	2,5
S02 (C/CG/MS)	113 ± 6.5	5,7
S03 (F/TA/PA)	419 ± 18	4,2
S04 (C/VA/RS)	248 ± 11	4,6
S05 (C/LA/SC)	262 ± 20	7,7
S06 (F/CA/MG)	1.692 ± 21	1,2
S07 (C/PA/CE)	599 ± 24	4,0
S08 (F/FL/SC)	406 ± 19	4,6
S09 (C/SH/GO)	215 ± 21	9,6
S10 (C/CU/PR)	370 ± 12	3,3

5. CONCLUSÕES

Um procedimento simples, rápido e confiável para a determinação de cobre, molibdênio e antimônio em material particulado atmosférico coletado em filtros de fibra de vidro foi desenvolvido usando análise direta de sólidos e espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite. Os resultados estão de acordo com aqueles obtidos via digestão parcial e – exceto para o molibdênio – também com extração parcial com ultrassom. Uma vantagem clara da análise direta de sólidos é que o método não requer nenhum ácido tóxico ou corrosivo e não produz nenhum descarte prejudicial ao meio ambiente; além disso, ele é rápido, pois não requer nenhuma preparação de amostra exceto a moagem. A calibração pode ser realizada com padrões aquosos, o que simplifica ainda mais o procedimento. É esperado que outros elementos traço, coletados com o APM nos filtros de fibra de vidro, possam ser determinados com o mesmo ou similar procedimento.

O método desenvolvido para a determinação de selênio em amostras de feijão e solo usando HG-GF AAS com pré-concentração *in situ* em um tubo de grafite recoberto com irídio mostrou-se viável para análises rotineiras para um grande número de amostras. A digestão via micro-ondas com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio provou ser apropriada para a completa mineralização dos compostos orgânicos de selênio, evitando o uso de reagentes mais tóxicos, como ácido sulfúrico ou ácido perclórico. Borbulhar argônio na solução durante a redução de Se(VI) para Se(IV) reduz o tempo necessário para o aquecimento sob refluxo

em cerca de 10 a 15 minutos. Também permite a redução de ácido clorídrico concentrado usado para o processo de redução em 5% (v/v) e as soluções resultantes permaneceram estáveis por pelo menos uma semana. Todos esses parâmetros são importantes para uma análise de rotina e é esperado que o procedimento desenvolvido possa ser usado igualmente na determinação de selênio em uma variedade de outros tipos de amostras. O uso da técnica de geração de hidreto com fluxo contínuo e com o aprisionamento do hidreto em um tubo de grafite recoberto de irídio ofereceu uma boa sensibilidade e foi eficiente. O limite de quantificação de cerca de 100 ng L^{-1} foi suficiente para determinar selênio em todas as amostras investigadas com uma boa precisão.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SMICHOWSKI, P.; GÓMEZ, D.; FRAZZOLI, C.; CAROLI, S. Traffic-Related Elements in Airborne Particulate Matter. **Appl. Spectrosc. Rev.**, v. 43, p. 1-25, 2008.
2. MACHADO, P. A. L. **Direito Ambiental Brasileiro**. 10ª ed. São Paulo: Editora Malheiros, 2002.
3. PACYNA, J.M.; PACYNA, E.G. European emissions of atmospheric mercury from anthropogenic sources in 1995. **Atmos. Environ.**, v. 35, p. 2987, 2001.
4. WECKWERTH, G. Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany). **Atmos. Environ.**, v. 35, p. 5525, 2001.
5. VOUTSA, D.; SAMARA, C.; KOUIMTZIS, T., OCHSENKÜHN, K. Elemental composition of airborne particulate matter in the multi-impacted urban area of Thessaloniki, Greece. **Atmos. Environ.**, v. 36, p. 4453, 2002.
6. GERWIGA H. Umweltchemie und Ökotoxikologie Jahrestagung, **Quo vadis Umweltforschung**, v. 4, Halle: Saale, 2006.

7. SAGER, M. Spurenanalytik des Selens, **Analytiker Taschenbuch**, v. 12. Berlim: Springer Verlag, 1994.
8. PICKERING, I.J.; LIN, Z. Q.; CERVINKA, V.; ZAYED, A.; TERRY, N. Managing selenium-contaminated agricultural drainage water by the integrated on-farm drainage management system: role of selenium. **Water Research**, v.36, p.3150, 2002.
9. LOBINSKI, R. **Pure Appl. Chem.**, v.72, p. 447, 2000.
10. Food and Nutrition Board, Institute of Medicine, Dietary Reference Intakes from Vitamin C, Vitamin E, Selenium and Carcinoids, **National Academic Press**, New York, p. 284-324, 2000.
11. OLDFIELD, J.E. **Selenium World Atlas**, selenium-tellurium development association (STDA), 1999.
12. MAIHARA, V.A.; GONZAGA, I.B.; MARTENS, I.B.G.; SILVA, V.L.; FÁVARO, D.T.; VASCONCELLOS, M.B.A.; COZZOLINO, S.M.F. Selenium intake of selected Brazilian population groups. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* , v. 259, p. 465-468, 2004.

13. MARTENS, I.B.G.; GONZAGA, I.B.; FÁVARO, D.T.; SILVA, V.L.; COZZOLINO, S.M.F. Determination of mineral constituents in duplicate portion diets of two university student groups by instrumental neutron activation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 249, n. 1, p. 21-24, 2001.
14. COZZOLINO, S.M.F.; MARTENS, A. Mapeamento da Distribuição de Selênio em Território Brasileiro por meio da Análise de Alimentos Nativos: Feijão e Carne Bovina para Consumo Humano e Águas e Solos Oriundas; Projeto FAPESP No. 00/11699-5 e Processo FAPESP No. 00/11578-3; Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Departamento de Alimentos e Nutrição Experimental; São Paulo, 2004.
15. BORGES, D. L. G., CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, n. 18, p. 58-67, 2005.
16. WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3ª ed., Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
17. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5ª ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

18. CURTIUS, A. J. Espectrometria de Absorção Atômica. **Revista de Química Industrial**, n. 684, p. 21, 1990.
19. SLAVIN, W.; MANNING, D. C.; CARNICK, G. R. The stabilized temperature platform furnace, **Atom. Spectrosc.**, v.2, p. 137-145, 1981.
20. TSLAVEV, D.L. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality, **Spectrochim. Acta Part B**, v. 55, p. 473-490, 2000.
21. VOLYNSKY, A. B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B**, v. 59, 1799-1821, 2004.
22. SCHLEMMER, G.; WELZ, B. Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B**, v. 41, p. 1157-1271, 1986.
23. WELZ, B., VALE, M. G. R.; BORGES, D. L. G.; HEITMANN, U. Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. **Anal. Bioanal. Chem.**, v. 389, p. 2085-2095, 2007.

24. DÜRNBERGER, R.; ESSER, P.; JANSSEN, A. **Fresenius Z. Anal. Chem.**, 327/3-4, p. 343-346, 1987.
25. LOW, P. S.; HSU, G. J. **Fresenius J. Anal. Chem.**, 337/3, p. 299-305, 1990.
26. SCHLEMMER, G.; WELZ, B. Determination of heavy metals in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace AAS, **Fresenius Z. Anal. Chem.**, 328/4-5, p. 405-409, 1987.
27. HOLAK, W. **Anal. Chem.**, v. 41, p. 1712-1713, 1969.
28. BRAMAN, R.S. **Anal. Chem.**, v.44, p. 2195-2199, 1972.
29. D'ULIVO, A.; GIANFRANCESCHI, L.; LAMPUGNANI, L.; ZAMBONI, R. Masking agents in the determination of selenium by hydride generation technique. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 57, p. 2081, 2002.
30. DRASCH, G. A.; MEYER, L., KAUERT, G., **Fresenius Z. Anal. Chem.**, v. 304, p. 141, 1980.
31. STURGEON, R.E., WILLIE, S. N.; BERMAN, S. S. **Anal. Chem.**, v. 57, p. 2311, 1985.

32. STURGEON, R.E., ARLOW, J. S. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 5, p. 115, 1986.
33. ZHANG, L.; Ni, X.; SHAN, X. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 44, p. 339, 1989.
34. STURGEON, R.E.; WILLIE, S. S.; SPROULE, G. I.; ROBINSON, P. T.; BERMAN, S. S. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 44, p. 667, 1989.
35. ZHANG, L.; MCINTOSH, S.; CARNRICK, G. R.; SLAVIN, W. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 47, p. 701, 1992.
36. NI, Z.M., **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 8, p. 995, 1993.
37. DOČEKAL, B.; DĚDINA, J.; KRIVAN, V. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 52, p. 787, 1997.
38. HAUG, H. O., LIAO, Y. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 10, p. 1069-1076, 1995.
39. SHUTTLE, I. L., FEUERSTEIN, M.; SCHLEMMER, G. J. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 7, p. 1299-1301, 1992.

40. TSALEV, D. L.; D'ULIVO, A.; LAMPUGNANI, L.; DI MARCO, M.; ZAMBONI, R. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 11, p. 989, 1996.
41. WELZ, B.; MELCHER, M.; SCHLEMMER, G. **Frenesius Z. Anal. Chem.**, v. 316, p.271, 1983.
42. LEBIHAN, A.; CABON, J. Y.; ELLEOUET, C. **Analisis**, v. 20, p. 601, 1992.
43. RADZIUK, B., THOMASSEN, Y. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 7, p. 397, 1992.
44. WELZ, B., BECKER-ROSS, H., FLOREK, S., HEITMANN, U., **High-Resolution Continuum Source AAS**, Weinheim: Wiley-VCH, Alemanha, 2005.
45. SHUTTLE, I. L.; FEUERSTEIN, M.; SCHLEMMER, G. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 7, p. 1299, 1992.
46. HANNA, C. P.; CARNRICK, G. R.; MCINTOSH, S. A.; GUYETTE, L. C.; BERGEMANN, D. E. **At. Spectrosc.**, v. 16, p. 82, 1995.

47. TSALEV, D. L.; D'ULIVO, A.; LAMPUGNANI, L.; DI MARCO, M.; ZAMBONI, R. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 10, p. 1003, 1995.
48. TSALEV, D. L., D'ULIVO, A.; LAMPUGNANI, L.; DI MARCO, M.; ZAMBONI, R. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 11, p.979, 1996.
49. WELZ, B.; WOLYNETZ, M. S.; VERLINDEN, M. **Pure Appl. Chem.**, v. 59, p. 927, 1987.
50. LAN, W. G.; MING, K.; SIN, Y. M. **Talanta**, v. 41, p. 125, 1994.
51. LAVILLA, I.; COSTAS, J. M. G., BENDICHO, C. **Anal. Chim. Acta**, v. 591, p. 2250, 2007.
52. SINEMUS, H. W.; MELCHER, M.; WELZ, B. **At. Spectrosc.**, v. 2, p. 81, 1981.
53. WELZ, B.; MELCHER, M. **Anal. Chem.**, v. 57, p. 427-431, 1985.
54. KRIVAN, V.; PETRICK, K.; WELZ, B.; MELCHER, M. **Anal. Chem.**, v. 57, p. 1703, 1985.

55. HEITMANN, U.; SCHÜTZ, M.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK S. Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array. **Spectrochim. Acta Part B**, 51, p.1095-1105, 1996.
56. WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; VALE, M. G. R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry – What can we expect? **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, p.220-229, 2003.
57. WILLIE, S. N. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 51, p. 1781, 1996.
58. ARAUJO, R. G. O.; WELZ, B.; CASTILHO, I. N. B.; VALE, M. G. R.; SMICHOWSKI, P.; FERREIRA, S. L. C., BECKER-ROSS, H. Determination of antimony in airborne particulate matter collected on filters using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 25, p. 580, 2010.
59. KURFUERST, U., General aspects of the graphite furnace solid sampling method. **Solid Sample Analysis**, Berlim: Springer, Heidelberg, p. 21-127, 1998.

60. KUKUTSCHOVÁ, J.; ROUBIČEK, V.; MALACHOVÁ, K.; PAVLIČKOVÁ, Z.; HOLUŠA, R.; KUBAČKOVÁ, J.; MIČKA, V.; MACCRIMMON, D.; FILIP, P. **Wear**, v. 267, p. 807, 2009.
61. FURDÍKOVÁ, Z.; DOČEKAL, B. Trapping interference effects of arsenic, antimony and bismuth hydrides in collection of selenium hydride within iridium-modified transversally-heated graphite tube atomizer. **Spectrochim. Acta Part B**, v. 64, p. 323, 2009.
62. BERMEJO-BARRERA, P.; MOREDA-PIÑEIRO, J.; MOREDA-PIÑEIRO, A.; BERMEJO-BARRERA, A. **Anal. Chim. Acta**, v. 374, p. 231, 1998.
63. LIAO, Y.P.; HAUG, H. O. **Microchem. J.**, v. 56, p. 247, 1997.
64. ALLABASHI, R.; RENDL, J.; GRASSERBAUER, M. **Frenesius J. Anal. Chem.**, v. 360, p. 723, 1998.
65. CABON, J. Y.; ERLER, W. **Analyst**, v. 123, p. 1565, 1998.
66. SANTOS, W. P. C.; HATJE, V.; LIMA, L. N.; TRIGNANO, S. V.; BARROS, F.; CASTRO, J. T.; KORN, M. G. A. **Microchem. J.**, v. 89, p. 123, 2008.